

明治大学大学院理工学研究科

2015 年度

博士学位請求論文

液相反応法を用いた
光機能無機材料の合成に関する研究

(Synthesis of Optical Functional Inorganic Materials
Using Solution Process)

学位請求者 応用化学専攻

丸山 祐樹

目次

目次	i
第 1 章 序論	1
1-1 研究背景	1
1-2 光触媒	3
1-2-1 半導体光触媒とは	3
1-2-2 半導体光触媒による水分解反応	3
1-2-3 半導体光触媒の高活性化	5
1-3 白色 LED	6
1-4 蛍光体	7
1-4-1 蛍光体とは	7
1-4-2 発光の原理	8
1-4-3 窒化物蛍光体の特性と合成	10
1-5 フラックス法	13
1-5-1 フラックス法とは	13
1-5-2 フラックスの選択	13
1-6 ソルボサーマル法	14
1-6-1 ソルボサーマル法とは	14
1-6-2 超臨界流体	15
1-6-3 アンモノサーマル法	16
1-6-4 鉍化剤	17
1-7 研究の目的	18
1-8 研究の概要	19
1-9 参考文献	20
第 2 章 フラックス法による BiNbO_4 の合成	23
2-1 緒言	23
2-2 実験	24
2-2-1 フラックス法による BiNbO_4 の合成	24
2-2-2 固相反応法による BiNbO_4 の合成	24
2-2-3 生成物の分析	25
2-3 結果と考察	26
2-4 結論	31
2-5 参考文献	32

第 3 章	フラックス法により合成したニオブ酸 ビスマスの光触媒活性	33
3-1	緒言	33
3-2	実験	33
3-2-1	反応温度の検討	34
3-2-2	Nb/Bi モル比の検討	34
3-2-3	水素生成活性の測定	34
3-2-4	生成物の分析	37
3-3	結果と考察	38
3-3-1	α -BiNbO ₄ の合成における反応温度の検討	38
3-3-2	α -BiNbO ₄ の合成における Nb/Bi モル比の検討	40
3-3-3	BiNbO ₄ の光触媒活性	46
3-4	結論	48
3-5	参考文献	49
第 4 章	アンモノサーマル法による CaAlSiN ₃ :Ce ³⁺ の 低温合成	50
4-1	緒言	50
4-2	実験	51
4-2-1	前駆体合金 CaAlSi:Ce, Li の作製	51
4-2-2	アンモノサーマル法による前駆体合金 CaAlSi:Ce, Li の窒化	51
4-2-3	生成物の分析	52
4-3	結果と考察	54
4-4	結論	62
4-5	参考文献	62
第 5 章	総括	63
	研究業績	66
	謝辞	69

第 1 章 序論

1-1 研究背景

環境問題、エネルギー問題は、21 世紀の最大の課題と言える。これらの問題は、化石資源の消費に伴う二酸化炭素 (CO_2) の排出と資源の枯渇に直面している。世界の一次エネルギー消費量の 80% 以上は化石資源に依存しており、温室効果ガス排出量の約 3 分の 2 をエネルギー部門が占めている¹⁾。 CO_2 などの温室効果ガス排出量は急増しており、地球温暖化への影響が懸念される。すでに気候は変化しつつあり、異常気象の頻発化、世界の気温上昇、海面上昇など影響も出始めている。また、石油、石炭、天然ガスなどの化石資源は有限であり、供給できる期間は変動するものの、消費していく限りいずれ枯渇することは避けられない。このような観点から、環境問題、エネルギー問題解決の糸口として、化石燃料に代わる、安定的に供給可能で CO_2 を排出しないエネルギー源の開発が必要である。

化石燃料に代わるエネルギーとして、世界的に注目されているものは、再生可能エネルギーである。中でも、太陽エネルギー量は年間 $3.2 \times 10^{24} \text{ J}$ であり、現在人類が消費しているエネルギー量である年間 $4 \sim 5 \times 10^{20} \text{ J}$ をはるかに上回る²⁾。その膨大なエネルギー量から判断しても太陽エネルギーは最も期待できるエネルギー源である。太陽光エネルギーの利用では、貯蔵・輸送可能なエネルギー形態への変換が必須となると考えられる。太陽光エネルギーの化学エネルギーへの変換の研究が世界的に活発に行われている。太陽光エネルギーを化学エネルギーへ変換する技術の一つに、太陽光と光触媒を用いた水分解による水素製造が挙げられる。国内の人工光合成プロジェクトでは、光触媒に着目すると、太陽光エネルギー変換効率 10% を目標に光触媒の開発が進められている。

再生可能エネルギー開発と同時に、エネルギー消費の削減への取り組みも重要である。日本における、照明による年間の電力消費量は、総電力消費量の 16% を占めている。仮に、白熱電球や蛍光灯を、すべて LED 照明に置き換えた場合、総電力消費量の約 9% を削減できると試算されている。この LED 照明による省電力量は、原子力発電所 13 基の分の発電電力量に相当する³⁾。このようなポテンシャルをもつ LED 照明による省エネルギーへ

の取り組みは、環境問題、エネルギー問題の深刻化の抑制が期待できる。LED 照明は、1993 年の青色 LED^{4,5)} の開発をきっかけに、白熱電球や蛍光灯に代わる次世代のあかりとして開発が活発となった。日本政府は、2020 年度をめどに白熱電球と蛍光灯において国内での製造および国外からの輸入を禁止する方針を示している。これまで製造された白色 LED の多くは、InGaN ベースの青色 LED と $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$ 黄色蛍光体を組み合わせたものであった。そして、緑色、赤色蛍光体と青色 LED を組み合わせ、演色性を改良した白色 LED も開発されている。低価格化が進む白色 LED は、今後、我々の生活にとって欠かせないものとなるだろう。

ここまで述べてきた環境問題、エネルギー問題への対策の実現を担うものは、光触媒または蛍光体といった光を利用し機能する材料である。それらの材料の開発および改良は最終的に環境問題やエネルギー問題の解決に貢献できるだろう。

1-2 光触媒

1-2-1 半導体光触媒とは

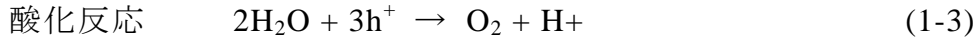
光触媒とは、自身は反応の前後で変化しないが、光を吸収することで反応を促進する物質のことである⁶⁾。代表的な半導体光触媒として TiO_2 が挙げられる。まず、半導体のバンド構造について説明する。半導体の電子のエネルギー準位は、別の原子の準位によって影響を受けてエネルギーの幅をもった何本かのバンドができる。半導体において、電子を収容しているバンドを価電子帯、それよりエネルギーが高い空のバンドを伝導帯と呼び、バンドとバンドの間には電子がそのエネルギーをもつことができないバンドギャップが存在する。このような構造をバンド構造という。半導体にバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を照射すると、これが吸収され、価電子帯の電子が伝導帯に励起し、価電子帯には正孔が生じる。半導体光触媒は、バンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を吸収し、生成した励起電子と正孔が化学反応を起こす。水分解用半導体光触媒に関して、これまでに、最もよく研究されている半導体光触媒として、 Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} および W^{6+} といった最外殻の d 軌道に電子をもたない d^0 電子状態の遷移金属イオンを含む酸化物や酸窒化物など、あるいは Ga^{3+} , In^{3+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} および Sb^{5+} といった最外殻の d 軌道に電子が完全に満たされている d^{10} 電子状態の典型金属イオンを含む酸化物や酸窒化物光触媒などが挙げられる⁷⁻¹¹⁾。

1-2-2 半導体光触媒による水分解反応

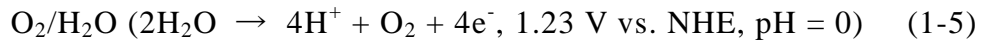
1972 年、光電気化学セルを用いて水分解が達成された。これは本多-藤嶋効果¹²⁾として知られ水分解の研究が始まるきっかけとなった。本多-藤嶋効果とは、 TiO_2 電極と Pt 電極を用いて、外部電圧を印加して TiO_2 電極に光を照射すると水が水素と酸素に分解される現象のことである。半導体光触媒はこの光電気化学セルを一体化したものとみなせる。まず、Nozik は、バイアス電圧を加えず、 TiO_2 極と Pt 極を直接接触させても同じ機能をもつと考え、同様の化学反応が起こることを確かめた¹³⁾。次に、Kraeutler らは、 TiO_2 粉末に Pt を担持による、酢酸の CO_2 への酸化反応を示した¹⁴⁾。これが、半導体光触媒による水分解としての先駆けである。これらの報告を契

機に半導体光触媒による水分解は盛んに研究されるようになった。

半導体光触媒による水分解反応の模式図を図 1-1 に示す。半導体光触媒による水分解は多電子過程を経る酸化還元反応により進行する。



水分解のための必要条件は、伝導帯の下端がプロトンの還元電位より負であり、価電子帯の上端が水の酸化電位より正であるバンド構造を有することである。プロトンの還元電位および水の酸化電位を以下に示す。



酸化還元電位とバンド構造の関係は熱力学的な必要条件であり、この条件を満たしても反応が進行しない場合がある。半導体光触媒では三つの段階を経て水分解が進行する。まず、一段階目では、光触媒はバンドギャップ以上のエネルギーをもった光を吸収し、励起電子と正孔が生成される。次に、二段階目では、生成した励起電子と正孔が光触媒表面へ移動する。最後に、三段階目では、光触媒表面で酸化還元反応が起こる。生成した励起電子と正孔は十分に電荷分離される必要があり、内部や表面で再結合した場合、反応は起こらない。この問題に対して、Pt など助触媒と呼ばれる貴金属を担持することは、電荷分離を促進し再結合の抑制が可能となる。再結合の抑制のためにもう一つ重要なものは半導体光触媒の結晶性である。格子欠陥が減少すると電子と正孔の再結合の割合が低下する。高結晶性を有することは励起電子と正孔の移動および電荷分離を促進させるために重要である。

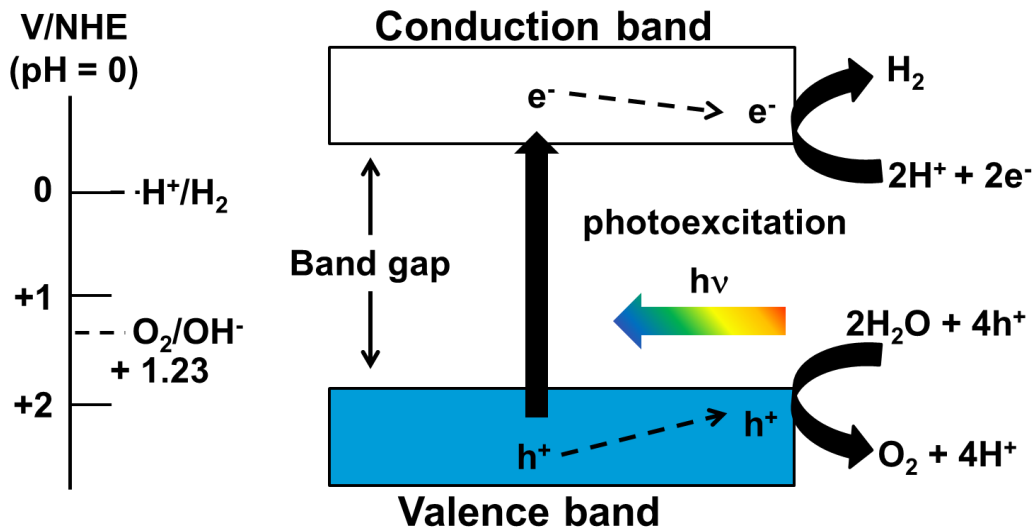


図 1-1 半導体光触媒による水分解の模式図。

1-2-3 半導体光触媒の高活性化

半導体光触媒粉末の結晶性および粒径は、光触媒活性を支配する因子である電荷分離および電荷移動に関与する。結晶性は、生成した励起電子と正孔との再結合の確率に寄与し、粒径は励起電子と正孔の移動距離に寄与し活性へ影響を与える。高結晶性は、励起電子と正孔との再結合の確率の減少、小さな粒径は、励起電子と正孔の移動距離の減少によって表面への移動が容易になることで電荷分離が促進されることによって、再結合の抑制に寄与し光触媒活性の高活性化をもたらす。また、半導体光触媒の表面を NiO 助触媒¹⁵⁾ や $\text{Rh}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 助触媒^{16, 17)} などを担持し修飾するところで、電荷分離の促進や反応サイトの分離に寄与し、活性が向上する。

半導体光触媒粉末の結晶性および粒径は、その合成法に影響を受ける。最も一般的な、固相反応法による合成では、高温加熱にともない粒子同士の焼結により粒径が増大する。微粒子化のために粉碎工程を要し、それに伴い表面欠陥が生じやすい。また、拡散が十分ではないため生成物の組成が不均一になりやすい。さらに、高温加熱による原料の揮発を伴えば、格子欠陥が生じる。一方、液相反応法では、原料の溶解によりイオンの拡散が容易で、固相反応法よりも低温で合成が可能である。また、反応時間や反応温度を変化させることにより生成物の粒径を制御できる。さらに、組成の均一な生成物

が得られる。液相反応法は、高結晶性かつ小さな粒径といった特徴をもった半導体光触媒粉末を得ることができる合成法であり、半導体光触媒の高活性化に非常に有効な合成法である。液相反応法であるフラックス法による SrTiO_3 の合成では、結晶面の露出した高活性な SrTiO_3 が得られている¹⁸⁾。

1-3 白色 LED

Light-emitting diode (LED:発光ダイオード) とは、p 型半導体と n 型半導体を接合した半導体素子である。LED に電圧をかけると電子は n 型半導体から p 型半導体へ、正孔は p 型半導体から n 型半導体へ移動する。そして電子と正孔が再結合するとバンドギャップ分のエネルギーが光として放出される。1993 年の InGaN 系青色 LED^{4, 5)} の実用化をきっかけに、白色 LED の利用が注目された。

白色 LED は、発光色の異なる複数の LED を組み合わせたものと、LED と蛍光体を組み合わせて白色を得るものの 2 種類に分けられる。まず、前者について述べる。複数の LED を組み合わせる場合、赤 (R)、緑 (G)、青 (B) の光の三原色の LED を点灯させて白色光を作り出す (図 1-2 (a))。この方式を RGB 方式という。この方式の特徴は、後述する LED と蛍光体を組み合わせて白色を得るものよりもエネルギーロスが少ないことが挙げられるが、各色 LED の発光強度のバランスを保つために個々の制御回路を組む必要がある。また、各色の配光特性が異なるため、不均一な光となり、照明用としては適さない。一方、LED と蛍光体を組み合わせるものは、現在普及している多くの照明用白色 LED に用いられている方式である。この方式では、青色 LED と黄色発光の蛍光体を組み合わせることで、補色関係を利用して白色光を作り出す (図 1-2 (b))。この方式の特徴は、高輝度が得られることが挙げられるが、青色と黄色の光しか含んでいないため、赤色光成分の不足により演色性が低い。この演色性を改善したものとして、青色 LED と緑色蛍光体、赤色蛍光体を組み合わせた方式がある (図 1-2 (c))。この方式の特徴は、高い演色性を得られることが挙げられるが、赤色蛍光体が限られており、高コストになる。この他にも、近紫外 LED と青色、緑色、赤色蛍光体を組み合わせる方式も挙げられる。様々な方式によって白色 LED は特徴が異なるため、用途に適したものを選択する必要がある。

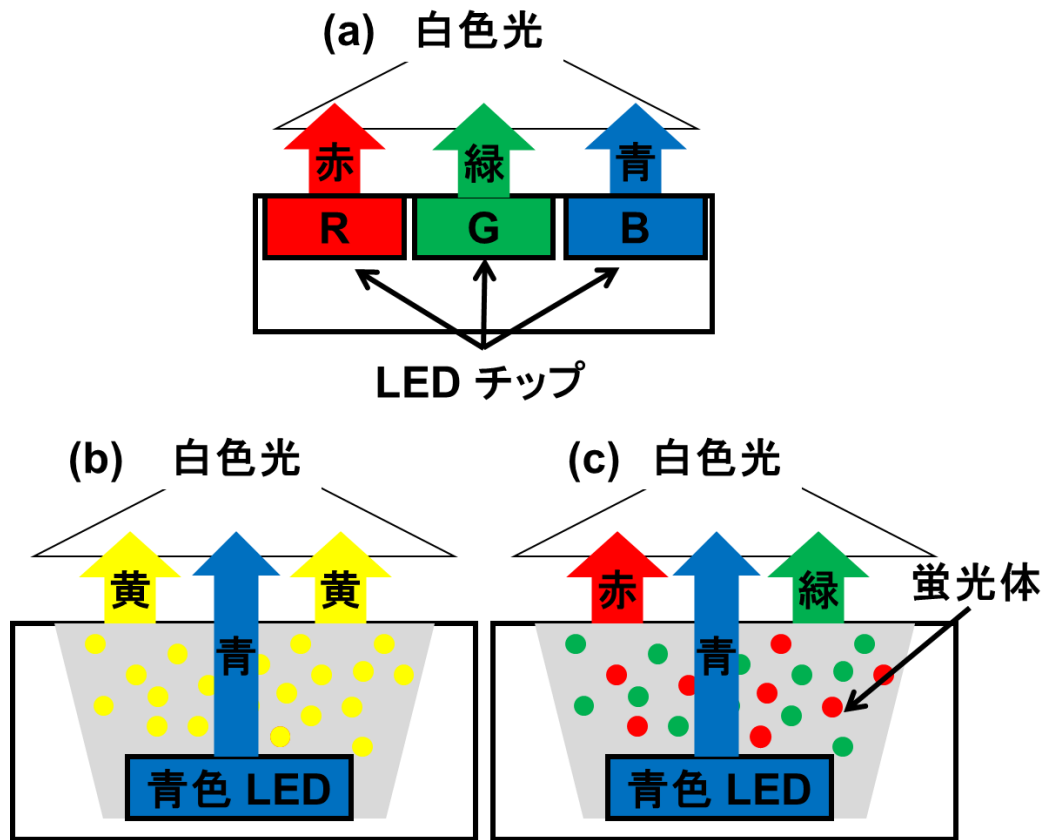


図 1-2 (a) RGB 方式、(b), (c) 蛍光体を組み合わせた方式による白色 LED.

1-4 蛍光体

1-4-1 蛍光体とは

蛍光体とは、外部から与えられたエネルギーを吸収し、吸収したエネルギーを光に変換する物質である。蛍光体は大きく二つに分類される。一つは半導体結晶中にドーパされた発光イオンが光を吸収し発光する発光中心型がある。もう一つは半導体結晶自身が光を吸収し、価電子帯と伝導帯との電子遷移などによって発光する半導体型がある。ここでは、研究対象である発光中心型の蛍光体について述べる。発光中心型蛍光体は、母結晶と呼ばれる母体となる半導体結晶中に発光イオンをドーパし蛍光を示す。このような蛍光体では、母結晶と発光イオンにより様々な組み合わせが可能である。母結晶

には、酸化物、硫化物、窒化物、ハロゲン化物など多くの化合物が利用できる。発光イオンには、 Ce^{3+} , Eu^{3+} , Eu^{2+} など希土類イオン、 Mn^{2+} , Mn^{4+} などの遷移金属イオンが利用されている。蛍光体は母結晶と発光イオンの組み合わせによって様々な特性をもち、これまでに多くの化合物が報告されている (19-23)。

白色 LED 用の蛍光体には、青色-近紫外光で励起し、大気中、熱的に安定であることが求められる。酸化物を母結晶とした蛍光体は、安定性が高いが、紫外光で励起するものが一般的である。硫化物を母結晶とした蛍光体は、青色光で励起可能だが、耐湿性に問題がある。窒化物を母結晶とした蛍光体は、青色光で励起し、安定も高く、白色 LED 用蛍光体として期待されている。ただし、酸化物に比べ、窒化物の合成プロセスは高温高压など過酷な条件が必要である。

1-4-2 発光の原理

発光中心型蛍光体の発光原理を配位座標モデルにより説明する。図 1-3 に配位座標モデルを示す。配位座標モデルでは、発光イオンとその周囲の近接イオンのみを取り出して独立した分子として扱う。横軸は基底状態における平衡状態の化学結合長からのずれ、縦軸は発光イオンの電子の全エネルギーを示す。励起状態では、基底状態よりも電子軌道が広がっているため、周囲の環境の変化に鈍感になり、曲率が小さくなる。励起状態の電子は基底状態に比べより遠い軌道に存在するため周囲のアニオンとの反発が高まり、平衡位置が変化している。入射した光子エネルギーの一部はアニオンの移動に使われ、放出される光子エネルギーは必ず入射光子エネルギーよりも小さくなる。これをストークスの法則といい、そのエネルギー差をストークスシフトと呼ぶ。ストークスシフトの大きさは、電子遷移中でのアニオンの移動のしやすさに依存し、強固な結晶構造ほどアニオンの移動が小さくなり、ストークスシフトは小さくなると考えられる。

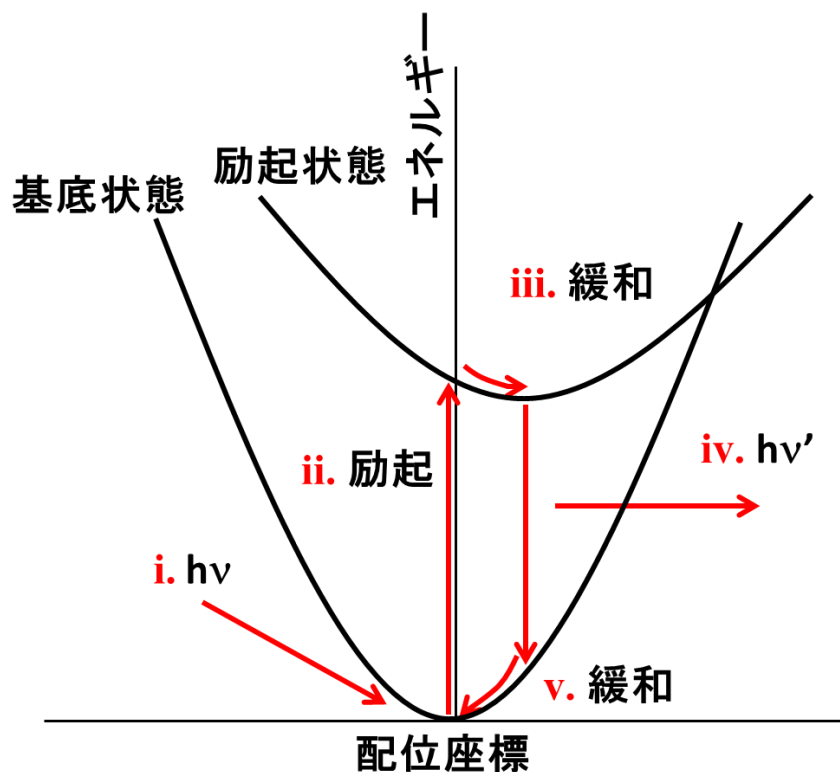


図 1-3 配位座標モデル.

光の吸収、放出は i-v の過程²⁴⁾を経て起こる。

- i. 発光イオンの基底状態-励起状態間のエネルギーに相当する波長の光が照射される。
- ii. 電子が励起状態に遷移する。原子核は電子に比べてはるかに重いため、電子遷移中に配位座標は変化しない (フランク・コンドンの原理)。
- iii. 励起電子と周囲のアニオンとの反発によりできる新たな平衡位置にアニオンが移動する。
- iv. 励起状態にある電子が基底状態に遷移し、その分のエネルギーを光として放出する。この場合もフランク・コンドンの原理に従う。
- v. アニオンが基底状態での平衡位置まで移動する。

1-4-3 窒化物蛍光体の特性と合成

まず、窒化物蛍光体の特性について述べる。希土類をドープした Nitrido(alumino)silicate²⁵⁻²⁷⁾ を母結晶とした蛍光体は、高い化学的安定性や優れた耐熱性を有し、また InGaN を用いた青色 LED 光源による励起が可能であることから白色 LED 用蛍光体として注目されている。また、Nitrido(alumino)silicate は、強固な Si-N 結合網により Stokes shift が小さいため、エネルギー変換効率が高く、また温度消光しにくいことが期待される。図 1-4 に Ce^{3+} の 4f-5d 軌道のエネルギー準位図を示す。また、Dorenbos は膨大な数の蛍光体を調べ、 Ce^{3+} の 4f-5d 遷移エネルギーについて以下に示す経験式を導いた^{28, 29)}。

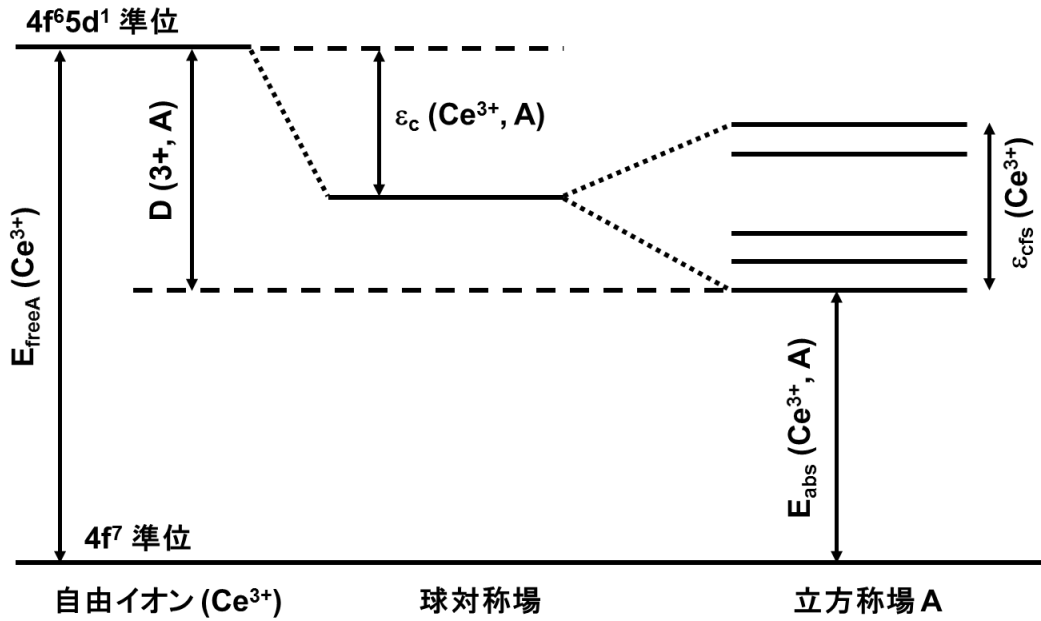


図 1-4 Ce^{3+} のエネルギー準位図³⁰⁾。

$$E_{\text{abs}}(\text{Ce}^{3+}, A) = E_{\text{free}}(\text{Ce}^{3+}) - D(3+, A) \quad (1-6)$$

$$D(3+, A) = \epsilon_c(\text{Ce}^{3+}, A) + \epsilon_{\text{cfs}}(\text{Ce}^{3+})/r(A) - 1890 \text{ cm}^{-1} \quad (1-7)$$

$$\epsilon_c(\text{Ce}^{3+}, A) = 1.443 \times 10^{17} N \alpha_{\text{sp}} / R_{\text{eff}}^6 \quad (1-8)$$

$$\epsilon_{\text{cfs}}(\text{Ce}^{3+}) = \beta_{\text{poly}} / R_{\text{eff}}^2 \quad (1-9)$$

$$E_{\text{em}}(\text{Ce}^{3+}, A) = E_{\text{abs}}(\text{Ce}^{3+}, A) - \Delta S \quad (1-10)$$

各パラメータ

$E_{\text{abs}}(\text{Ce}^{3+}, \text{A})$: 母体 A の中にドーブされた Ce^{3+} の 4f-5d 遷移エネルギー

$E_{\text{freeA}}(\text{Ce}^{3+})$: 孤立 Ce^{3+} の 4f-5d 遷移エネルギー (49340 cm^{-1})

$D(3+, \text{A})$: 孤立 Ce^{3+} と固体 A 中 Ce^{3+} の 5d 軌道とのエネルギー差

$\epsilon_c(\text{Ce}^{3+}, \text{A})$: 5d 準位の centroid shift

$\epsilon_{\text{cfs}}(\text{Ce}^{3+})$: 結晶場分裂

N: 配位数

α_{sp} : 分光学的分極率

R_{eff} : 配位子との平均距離

$r(\text{A})$: 結晶場分裂 $\epsilon_{\text{cfs}}(\text{Ce}^{3+})$ の項から波長シフトを導くための係数

β_{poly} : Ce^{3+} と配位子で構成するクラスターの対称性に関するパラメータ

$E_{\text{em}}(\text{Ce}^{3+}, \text{A})$: 4f-5d 発光エネルギー

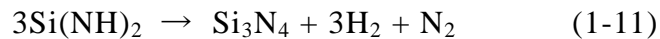
ΔS : ストークスシフト

図 1-4 と上記の経験式を用いて窒化物蛍光体の励起発光波長の長波長化について説明する。自由イオンの場合に比べ、結晶中の Ce^{3+} は、周囲のアニオンとのクーロン力によって 5d 軌道のエネルギーが低下する。これを centroid shift と呼ぶ。さらに、結晶中の Ce^{3+} が受ける静電的ポテンシャルの方向性を無視した仮想的な球対称場では、5d 軌道は 5 重に縮退したままであるが、ポテンシャルの方向性を考慮すると 5d 軌道は分裂する。これを結晶場分裂と呼ぶ。図 1-4 では、立方対称場を例として示している。 Ce^{3+} がさらに低対称場に存在すると 5d 軌道はさらに分裂するが、完全に縮退が解けるとは限らない。 Ce^{3+} が吸収、放出する光エネルギーは centroid shift と結晶場分裂の大きさに関係する。窒化物蛍光体で見られる励起発光の長波長化を、発光イオンとアニオンとの共有結合性の高さに注目して説明する。配位子の N^{3-} は、 O^{2-} に比べ共有結合性が強く、希土類発光イオンの 5d 準位の centroid shift が大きくなり、長波長励起、発光が長波長化すると、経験式から説明できる。続いて、centroid shift および結晶場分裂の大きさについて、発光イオンとアニオンとの距離に注目して説明する。経験式によれば、centroid shift および結晶場分裂の大きさは配位子との平均距離に反比例することがわかる。一般的に Eu^{2+} を用いた窒化物蛍光体は赤色よりの長波長の発光を示すが、 $\text{AlN:Eu}^{2+ (31)}$, $\text{SrSi}_6\text{N}_8\text{:Eu}^{2+ (32)}$, $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}\text{:Eu}^{2+ (33)}$ は青色よりの短波長の発光を示す。これは、 Eu^{2+} の配位数が多く、アニオンとの距離が大きいため、centroid shift および結晶場分裂の寄与が小さくなり短波長発光を示すと説明できる。

次に、窒化物蛍光体の合成について述べる。これまでに、希土類ドーブ

Nitrido(alumino)silicate は様々な合成法により作製されている。

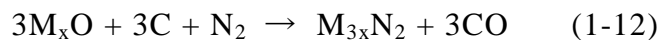
まず、一般的な固相反応法による窒化物蛍光体の合成について説明する。固相反応法では、 Si_3N_4 , AlN , MxNy ($\text{M} = \text{alkaline earth metals}$) のような窒化物を原料に用いる。これら窒化物原料は拡散係数が小さいため反応性が低く、高温 ($>1573 \text{ K}$) で加熱させる必要がある。Nitrido(alumino)silicate は様々な silicon 源を用いて合成されている。大気中で安定であり市販されている Si_3N_4 が一般的に silicon 源として用いられる。しかし、 Si_3N_4 は反応性が低く反応には高温が必要である。加えて、 Si_3N_4 表面は酸化されており生成物中に酸素不純物を招く。一方、 $\text{Si}(\text{NH})_2$ を silicon 源として窒化物が合成されている。 $\text{Si}(\text{NH})_2$ は水素と窒素を放出し、 Si_3N_4 に分解する³⁴⁾。



$\text{Si}(\text{NH})_2$ は Si_3N_4 よりも反応性が高く、反応温度を低温化できる。固相反応法の特長は、高い結晶化度を持つ生成物が得られる、粒子サイズが大きい、そして高い発光強度を示すことである。

次に、ガス還元窒化法について説明する。先に述べた固相反応法では、粒子の凝集が起こり、粒度分布が不均一で粉砕が必要である。粉砕によって粒子は表面欠陥を形成し発光効率の低下が懸念される。さらに、原料の MxNy ($\text{M} = \text{alkaline earth metal}$) は高価であり大気中で不安定である。ガス還元窒化法では、酸化物を原料に用い、 $\text{NH}_3\text{-CH}_4$ ガス気流中で加熱し窒化物を得ることができる³⁵⁾。ガス還元窒化法の特長は原料の取り扱いが容易、粒度分布が均一、固相反応法よりも $100\text{--}200 \text{ K}$ 低温で合成可能なことである。

続いて、炭素熱還元窒化法について説明する。一般的な反応式を以下に示す。



多元系窒化物への応用として、赤色発光を示す $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr}$) が合成されている³⁶⁾。炭素熱還元窒化法の特長は生成物中の酸素不純物を低減でき、結晶化度も高く、均一な粒子が得られることである。残留炭素が発光効率の低下を招くため炭素量に注意しなければならない。

最後に、アンモノサーマル法について説明する。アンモノサーマル法については、1-6-3 で詳しく述べる。アンモノサーマル法では、比較的低温で合成が可能であり、結晶成長も期待できる。 Ca-Eu-Al-Si 合金を出発原料に用い、 100 MPa 超臨界アンモニア中 1073 K で $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ が合成されている³⁷⁻³⁹⁾。合成温度は従来の固相反応法に比べ 1000 K 低温である。

$\text{SrAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ においても同様に、従来の固相反応法に比べ 1100 K 低温で合成されている^{40, 41)}。また、類似したものとして、超臨界アンモニア中に金属を溶解し、金属アミド ($\text{M}(\text{NH}_2)_2$, $\text{M} = \text{Sr, Ba, Eu}$) を前駆体として $\text{Si}(\text{NH})_2$ と混合し、 N_2 雰囲気下で加熱して、 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ も合成されている⁴²⁾。アンモノサーマル法の特長は反応温度や保持時間を調整することで、生成物の粒子形態やサイズをコントロールできることである。

1-5 フラックス法

1-5-1 フラックス法とは

フラックス法とは、高温で融解している無機化合物や金属などを溶媒とし、その溶媒を用いて結晶を育成する方法のことである。フラックス法による結晶育成では、高温のフラックスに溶質を溶かし、冷却またはフラックスの蒸発によって過飽和溶液から目的の結晶を析出させる。フラックス法では、目的結晶はその融点よりもはるかに低い温度で成長するため、高温で分解する物質や高融点の物質などの結晶を育成することができる。

フラックス法は古くから用いられてきた方法であるが、成長する結晶が比較的小さいという特徴があり、近年、光触媒の合成法としてますます重要度を増している。 Na_2SO_4 フラックスを用いた AgNbO_3 光触媒の合成では、フラックスの添加量や反応時間を調整することで、生成物の粒子径および形態を制御でき、光触媒活性へ与える影響が報告されている⁴³⁾。

1-5-2 フラックスの選択

フラックス法を行うにあたり重要な問題としてフラックスの選択がある。しかしながら、現在では最適なフラックスの理論的選択法は構築されていないため、経験を利用したフラックス選択や、結晶化学的なフラックスの選択が行われている。フラックスの選定で重要となるのは、融点、溶解度、粘度、比重、揮発性、るつぼとの反応性、毒性などを考慮することである。フラックスの候補として、酸化物、塩化物、熔融金属などが挙げられる。目的結晶とフラックスとの化学的性質の類似性を考慮し適切なフラックスを選択する必要がある。

本研究では、第 2 章、第 3 章で述べるフラックスを次のように考えて選択した。取り扱いの容易さと不純物の混入を防ぐために、酸化物フラックスを用いることとした。また、目的結晶の構成成分を含む自己フラックスを用い、結晶中への不純物混入を最小限に抑えることとした。第 2 章、第 3 章で述べる目的結晶は、 BiNbO_4 であるので、自己フラックスとして、 Bi_2O_3 と Nb_2O_5 が考えられる。 Nb_2O_5 は融点が非常に高いため、フラックスには適さないことから、自己フラックスに Bi_2O_3 を用いることとした。融点を下げるために、共晶体を形成する 2 成分系を用いることとした。 Bi_2O_3 - B_2O_3 共晶フラックスを用いて BiFeO_3 を合成した報告例⁴⁴⁾があり、それを本研究に適用した。 Bi_2O_3 - B_2O_3 共晶フラックスは希硝酸に溶解し目的結晶は不溶であることから、目的結晶とフラックスの分離が可能である。以上のように、本研究では、 Bi_2O_3 - B_2O_3 共晶フラックスを用いることとした。

1-6 アンモノサーマル法

1-6-1 ソルボサーマル法

ソルボサーマル法とは、液体または超臨界状態にある溶媒を反応場として原料の溶解析出により化合物の合成や結晶育成を行う方法の総称である。用いる溶媒が水の場合、水熱法と呼び、グリコールを用いた場合、グリコサーマル法と呼び、アンモニアを用いる場合、アンモノサーマル法と呼び、溶媒によって呼称が異なる。特に水熱法は盛んに研究されており、 $\alpha\text{-SiO}_2$ ⁴⁵⁾ や ZnO ^{46, 47)} の単結晶育成法として応用されている。

ソルボサーマル法の特徴を固相反応法と比較して説明する。固相反応法では、固体粒子間の拡散により反応が進行する。固体中のイオンの移動度は低いため、通常 1273 K 以上の高温加熱を必要とする。また、固体界面で反応が起こるため、生成物は凝集しやすく、粒子サイズや形態の制御が困難である。さらに、組成均一性の高い生成物を得るために仮焼、粉碎工程を繰り返す必要がある。一方、ソルボサーマル法では、原料が溶媒に溶解し、イオンの溶解析出機構により反応が進行する。このため、固相反応法よりも低温で生成物を得ることができる。低温合成が可能になることによって、高温で熱分解してしまう物質や熱力学的に準安定相を合成できる。また、合成条件の制御により、粒子サイズや粒子形態を制御できる。さらに、仮焼、粉碎工程

を必要とせずに、組成均一性の優れた生成物が得られる。ソルボサーマル法では、反応温度、反応時間および触媒剤の選定など、適切な合成条件の検討が必要である。

1-6-2 超臨界流体

温度および圧力条件の変化により、物質は、固体、液体、気体の三つの状態で存在する。図 1-5 に物質の状態図を示す。高温の気体分子に圧力をかけていくと、分子間距離が小さくなり、分子間力により凝集力が増し、分子の拡散力と同程度になる。この点を臨界点と呼ぶ。さらに、臨界点以上の温度圧力条件下では、超臨界状態となり気体と液体とも区別のつかない状態となる。この状態の流体を超臨界流体と呼ぶ。超臨界流体は、気体と液体の中間の性質をもつとしばしば言われている。

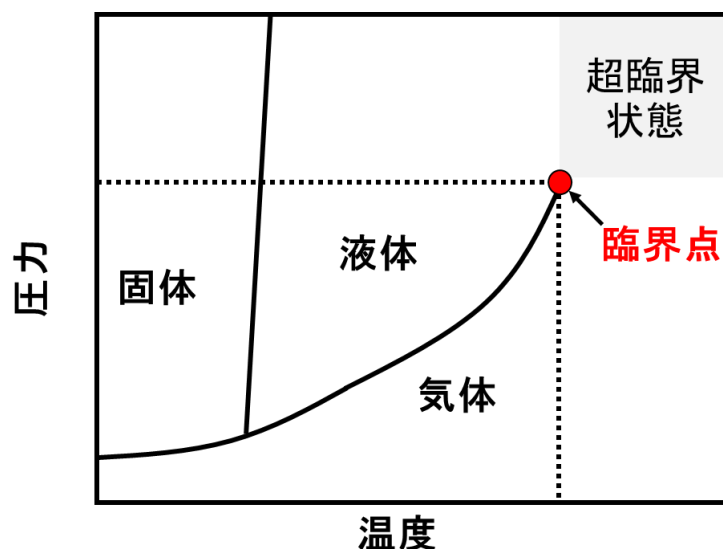


図 1-5 物質の状態図。

表 1-1 に超臨界流体、気体および液体の物性値を比較したものを示す。超臨界流体の密度は、気体よりも液体の密度に近く、粘度は液体よりも気体なみに小さい値である。拡散係数は気体よりも小さく、液体よりも大きい中間の値である。超臨界流体は、液体に近い溶解力を持ち、気体に近い拡散性をもっていると言える。さらに、温度や圧力の変化により、超臨界流体は気体に近い状態から液体に近い状態まで連続的に変化させることができる。

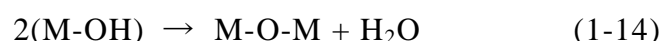
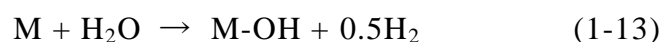
— 表 1-1 気体、超臨界流体、液体の物性値⁴⁸⁾.

密度
熱膨張係数
粘度
熱伝導率
動粘度

1-6-3 アンモノサーマル法

アンモノサーマル法は、超臨界状態アンモニアを用いて窒化物を合成する方法である。アンモノサーマル法による金属窒化物の生成は、水熱法と同様の反応機構で進行すると考えられる。以下に示すように、水熱法による金属酸化物の生成は加水分解と脱水反応によって起こり、アンモノサーマル法による金属窒化物の生成も同様に加水分解と脱水反応によって起こる。

水熱法



アンモノサーマル法

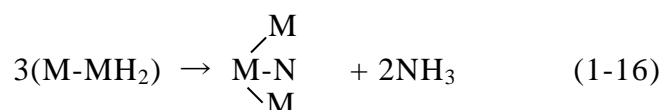
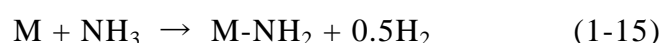


表 1-2 に水とアンモニアの物性値を示す。溶解度に影響する主な物性は誘電率とイオン積であり、それらの値に着目すると、アンモニアは水に比べ、それぞれ小さな値をとっている。このことから、アンモニアは水に比べ溶解力に劣ると考えられる。アンモニアを溶媒とする場合、高温・高圧下で誘電率およびイオン積を大きくして高い溶解度を得ることが求められる。

表 1-2 水とアンモニアの物性値⁴⁹⁾.

沸点 /
 融点 /
 臨界温
 臨界圧
 密度 /
 イオン
 誘電率
 気化熱
 融解熱
 粘度 /
 双極子
 分極率
 比導電

1-6-4 鉍化剤

鉍化剤とは、水熱法やアンモノサーマル法における原料の溶解を促進させる目的で添加する物質のことである。鉍化剤の添加によって、系内の酸性度や塩基性を調整することが可能となる。また、鉍化剤は原料と反応して中間体（溶解種形成）を形成することで原料の溶解を促進させる。鉍化剤の選択は、温度、圧力条件と同様に重要である⁵⁰⁾。水熱法およびアンモノサーマル法でそれぞれ用いられる代表的な鉍化剤を表 1-3 に示す。鉍化剤は酸性鉍化剤、塩基性鉍化剤、中性鉍化剤の三つに分けられる。酸性鉍化剤は、水熱法では H_3O^+ が生じ、アンモノサーマル法では、 NH_4^+ が生じ、系内を酸性にする。塩基性鉍化剤は、水熱法およびアンモノサーマル法でそれぞれ OH^- , NH_2^- が生じ、系内を塩基性にする。また、中性鉍化剤は、系内の液性が変化しない。鉍化剤の選定では、鉍化剤が不純物として含まれないこと、反応容器および装置を腐食しないことが重要である⁵¹⁾。酸性鉍化剤や中性鉍化剤などハロゲンが含まれる場合、オートクレーブが腐食してしまうため、容器や配管の内壁を白金でライニングする必要がある。塩基性鉍化剤を用い

る場合、白金を腐食するため、耐食性の高い Co 合金製のオートクレーブなどが必要となる。

— 表 1-3 鉍化剤の種類と代表例 ⁴⁹⁾.

酸性
中性
塩基性

1-7 研究の目的

本研究の目的は、以下の二つである。

一つ目の目的は、フラックス法を用いて BiNbO_4 光触媒を合成し、光触媒活性を向上させることである。従来の固相反応法では、高温加熱により結晶欠陥が生じ、活性が低下することが問題である。この問題に対し、フラックス法を用いることで、 BiNbO_4 の低温合成を可能にし、高結晶性を有する BiNbO_4 を得ることを目指す。 BiNbO_4 の結晶化度は、合成温度や組成比に影響を受けるため、合成条件の最適化を行う。また、 BiNbO_4 は低温相と高温相の二つの結晶相が存在し、結晶相の違いによる光触媒活性の比較を行う。これらについては、第 2 章、第 3 章で述べる。

二つ目の目的は、アンモノサーマル法を用いることで、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}^{3+}$ を合成することである。従来の固相反応法による窒化物蛍光体の合成では、1973 K 以上の高温加熱によって、熱分解が生じ、これが発光効率の低下を招いてしまう問題がある。この問題に対し、アンモノサーマル法を用いることで、従来の固相反応法よりも低温で $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}^{3+}$ を合成することを目指す。また、最適な合成条件を明らかにするために、反応温度や添加する鉍化剤の種類を検討する。これについては、第 4 章で述べる。

1-8 研究の概要

本論文の概要を以下に示す。

第 1 章 序論

研究背景を述べるとともに、半導体光触媒による水分解、白色 LED、蛍光体、フラックス法およびアンモノサーマル法について説明する。また、本研究の目的について述べる。

第 2 章 フラックス法による BiNbO_4 の合成

フラックス法および固相反応法により BiNbO_4 を合成し、 BiNbO_4 の結晶性、粒子形態、光学特性について述べる。

第 3 章 フラックス法により合成したニオブ酸ビスマスの光触媒活性

フラックス法による BiNbO_4 の合成において、反応温度および溶質濃度を検討する。また、第 2 章で固相反応法により合成した BiNbO_4 の水素生成活性とフラックス法により合成した BiNbO_4 の活性とを比較する。さらに、 BiNbO_4 の結晶相の違いによる活性への影響について述べる。

第 4 章 アンモノサーマル法による $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}^{3+}$ の低温合成

アンモノサーマル法により $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}^{3+}$ を合成し、蛍光特性を評価する。また、反応温度および鉍化剤の種類について検討し、結晶性および発光強度へ与える影響について述べる。

第 5 章 総括

本研究により得られた成果について総括する。

1-9 参考文献

- 1) International Energy Agency (IEA), World Energy Outlook 2013, OECD/IEA 2013.
- 2) 堂免一成, セラミックス, **47**, 654-658 (2012).
- 3) 一般財団法人日本エネルギー経済研究所 (IEE Japan), “LED 照明による省電力ポテンシャル”, IEEJ 2011.
- 4) S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, *J. Appl. Phys. Jpn.*, **32(1A-B)**, L8-L11 (1993).
- 5) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahara, N. Iwase, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, *J. Appl. Phys. Jpn.*, **35(1B)**, L74-L76 (1996).
- 6) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也, “光触媒のしくみ”, 日本実業出版社, p. 8 (2000).
- 7) F. E. Osterloh, *Chem. Mater.*, **20(1)**, 35-54 (2008).
- 8) Y. Inoue, *Energy Environ. Sci.*, **2(4)**, 364-386 (2009).
- 9) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **38(1)**, 253-278 (2009).
- 10) K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1(18)**, 2655-2611 (2010).
- 11) K. Maeda, *J. Photochem. Photobio., C*, **12(4)**, 237-268 (2011).
- 12) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238(5358)**, 37-38 (1972).
- 13) A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.*, **30(11)**, 567-569 (1977).
- 14) B. Krautler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **100(13)**, 4317-4318 (1978).
- 15) H. Kato, K. Asakura, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **125(10)**, 3082-3089 (2003).
- 16) K. Maeda, K. Teramura, K. Domen, *J. Catal.*, **254(2)**, 198-205 (2008).
- 17) K. Maeda, N. Sakamoto, T. Ikeda, H. Ohtsuaka, A. Xiong, D. Lu, M. Kanehara, T. Teranishi, K. Domen, *Chem. Eur. J.*, **16(26)**, 7750-7759 (2010).
- 18) H. Kato, M. Kobayashi, M. Hara, M. Kakihana, *Catal. Sci. Technol.*, **3(7)**, 1733-1738 (2013).
- 19) P. Dorenbos, *Phys. Rev. B.*, **62(23)**, 15640-15649 (2000).
- 20) P. Dorenbos, *Phys. Rev. B.*, **62(23)**, 15650-15659 (2000).
- 21) P. Dorenbos, *Phys. Rev. B.*, **64(12)**, 125117 (2001).
- 22) P. Dorenbos, *J. Lumin.*, **99(3)**, 283-299 (2002).
- 23) P. F. Smet, J. Botterman, K. V. D. Eeckhout, K. Korthout, D. Poelman, *Opt. Mater.*, **36(11)**, 1913-1919 (2014).
- 24) 山元明, 磯部徹彦監修, “波長変換用蛍光体材料”, シーエムシー, p. 1-3 (2012).

- 25) R. Xie, N. Hirosaki, Y. Li, T. Takeda, *Mater.*, **3(6)**, 3777-3793 (2010).
- 26) S. Y. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, Q. Y. Zhang, *Mater. Sci. Eng. R.*, **71(1)**, 1-34 (2010).
- 27) M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50(34)**, 7754-7775 (2011).
- 28) P. Dorenbos, *J. Lumin.*, **104(4)**, 239-260 (2003).
- 29) P. Dorenbos, *J. Phys: Condens. Matter.*, **15(27)**, 4797-4807 (2003).
- 30) M. Mikami, N. Kijima, *Opt. Mater.*, **33(2)**, 145-148 (2010).
- 31) N. Hirosaki, R. J. Xie, K. Inoue, T. Sekiguchi, B. Dierre, K. Tamura, *Appl. Phys. Lett.*, **91(6)**, 061101 (2007).
- 32) K. Shioi, N. Hirosaki, R. J. Xie, T. Takeda, Y. Q. Li, *J. Mater. Sci.*, **43(16)**, 5659-5661 (2008).
- 33) Y. Q. Li, A. C. A. Delsing, R. Merslaar, D. de With, H. T. Hintzen, *J. Alloys. Compd.*, **487(1-2)**, 28-33, (2009).
- 34) T. Schlieper, W. Milius, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621(8)**, 1380-1384 (1995).
- 35) T. Suehiro, N. Hirosaki, R. J. Xie, T. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, **95(5)**, 051903 (2009).
- 36) X. Piao, T. Horikawa, H. Hanzawa, K. Machida, *Appl. Phys. Lett.*, **88(16)**, 161908 (2006).
- 37) J. Li, T. Watanabe, H. Wada, T. Setoyama, M. Yoshimura, *Chem. Mater.*, **19(15)**, 3592-3594 (2007).
- 38) J. Li, T. Watanabe, N. Sakamoto, H. Wada, T. Setoyama, M. Yoshimura, *Chem. Mater.*, **20(6)**, 2095-2105 (2008).
- 39) J. Li, T. Watanabe, H. Wada, T. Setoyama, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92(2)**, 344-349 (2009).
- 40) T. Watanabe, K. Nonaka, J. Li, K. Kishida, M. Yoshimura, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **120(11)**, 500-502 (2012).
- 41) K. Nonaka, K. Kishida, C. Izawa, T. Watanabe, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **122(1)**, 17-20 (2014).
- 42) M. Zeuner, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Chem. Mater.*, **21(12)**, 2467-2473 (2009).
- 43) D. Arney, C. Hardy, B. Greve, P. A. Maggard, *J. Photochem. Photobio. A*,

214(1), 54-60 (2010).

44) F. Kubel, H. Schmid, *J Cryst. Growth.*, **129(3-4)**, 515-524 (1993).

45) N. C. Lias, E. E. Grudenski, E D. Kolb, R. A. Laudise, *J. Cryst. Growth.*, **18(1)**, 1-6 (1973).

46) T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, N. Sakagaki, *J. Cryst. Growth.*, **214/215**, 72-76 (2000).

47) E. Ohshima, H. Ogino, I. Miikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth.*, **260(1-2)**, 166-170 (2004).

48) 阿尻雅文監修, “超臨界流体技術とナノテクノロジー開発”, シーエムシー, p. 4, (2004).

49) B. Wang, M. J. Callahan, *Cryst. Growth. Des.*, **6(6)**, 1227-1246 (2006).

50) T. Hashimoto, K. Fujito, R. Sharma, E. R. Lett, P. T. Fimi, J. S. Speck, S. Nakamura, *J. Cryst. Growth.*, **291(1)**, 100-106 (2006).

51) 天野浩監修, “窒化物基板および格子整合基板の成長とデバイス特性”, シーエムシー, p. 37-38 (2009).

第 2 章 フラックス法による BiNbO_4 の合成

2-1 緒言

Bi を含む酸化物光触媒は、Bi 6s 軌道と O 2p 軌道とが混成することでバンドギャップエネルギーが小さくなり、他の酸化物よりも広い吸収帯を持つことで太陽光をより効率的に利用できる。 BiVO_4 ¹⁾, Bi_2MoO_6 ²⁾, Bi_2WO_6 ³⁾ のような Bi 酸化物は酸素生成光触媒として報告されている。一方、 BiNbO_4 や BiTaO_4 は水素生成活性を示すことが報告されている⁴⁾⁻⁶⁾。本研究では BiTaO_4 よりも高い水素生成活性を示す⁷⁾ BiNbO_4 に着目した。

BiNbO_4 ^{8), 9)} は低温相斜方晶系 (α 相) と高温相三斜晶系 (β 相) の二つの結晶構造を持ち、 α 相から β 相へ 1293 K で相転移する¹⁰⁾。Dunkle らによれば、紫外光照射下において助触媒なしで、 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ は TiO_2 よりも高い水素生成活性を示すことが報告されている¹¹⁾。一方、 $\beta\text{-BiNbO}_4$ は、紫外光照射下において、Orange G や Alizarin green などの分解に活性を示すことが報告されている¹²⁾ が水素生成活性は報告されていない。

BiNbO_4 は従来、固相法により合成されている⁹⁾。過去に BiOF をフラックスに用いて $\alpha\text{-BiNbO}_4$ を合成した報告がある¹³⁾。しかし、フラックスの分離が機械的に行われ、生成物との分離が困難である。そこで、本研究では新規フラックスを用いて生成物とフラックスとの分離の問題を解決するとともに、固相法よりも低温で合成が可能であり結晶化度の高い生成物が得られる $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ フラックスを用いて BiNbO_4 の合成を試みた。

2-2 実験

合成法の違いによる生成物への影響を確認するためにフラックス法と固相法の二つの方法により α -BiNbO₄ および β -BiNbO₄ を合成した。合成に用いた試薬を以下に示す。

- ・ Bi₂O₃ (高純度化学、99.9%)
- ・ Nb₂O₅ (高純度化学、99.9%)
- ・ B₂O₃ (和光純薬工業、90.0+%)

2-2-1 フラックス法による BiNbO₄ の合成

モル比で 11 : 11 : 9 となるように Bi₂O₃, Nb₂O₅, B₂O₃ をそれぞれ秤量した。フラックスの構成成分である Bi₂O₃ と B₂O₃ のモル比が 11 : 9 のときにフラックスは共晶点となり、その時の融点は 923 K である¹⁴⁾。秤量した試料は乳鉢を用いて混合して混合したのちアルミナボート (17×12×90 mm) に入れ、電气管状炉 (シリコニット TSH-430) 中で加熱した。 α -BiNbO₄ を得るために 1073 K で、 β -BiNbO₄ を得るために 1473 K でそれぞれ 10 h 保持したのち、自然冷却した。生成物を 2 M の希硝酸を用いて酸洗浄し、その後純水を用いた超音波洗浄によりフラックスを除去し、353 K で乾燥させた。

2-2-2 固相反応法による BiNbO₄ の合成

モル比で 1 : 1 となるように Bi₂O₃, Nb₂O₅ をそれぞれ秤量し、乳鉢を用いて 30 min 乾式混合したのちアルミナボートに入れ、電气管状炉を用いて、973 K で 3 h 焼成したのち、室温まで冷却した。再度乳鉢で 30 min 混合し、再び 1173 K または 1473 K で 24 h 加熱した。その後、自然冷却し、生成物を取り出した。

2-2-3 生成物の分析

得られた生成物のキャラクタリゼーションは、X 線回折装置 (XRD), 走査型電子顕微鏡 (SEM), 紫外可視分光光度計を用いて行った。以下に使用した装置および測定条件を示す。

X 線回折分析により試料の同定を行った。X 線回折装置には Rigaku RINT-2200 を用いた。測定条件を表 2-1 に示す。

表 2-1. X 線回折分析の測定条件

X 線	Cu K α
管電圧	40 kV
管電流	40 mA
測定条件	連続測定
測定角度	5-90°
ステップ幅	0.01°
スキャンスピード	2.00°min ⁻¹

結晶相の同定には ICDD (International Centre for Diffraction Data) カードを用いて行った。

走査型電子顕微鏡を用いて試料の形態観察を行った。装置は Hitachi S-5200 を使用した。加速電圧は 5 kV で行った。カーボンペーストを用いて試料台に試料を固定して観察試料とした。

紫外可視拡散反射スペクトル法による吸収特性の評価を行った。紫外拡散反射分光光度計には JASCO V-550 を用いた。測定条件を表 2-2 に示す。

表 2-2. 紫外可視拡散反射スペクトルの測定条件

測定モード	Absorbance
測定波長	800-250 nm
データ取込間隔	0.5 nm
バンド幅	5.0 nm
レスポンス	Medium
走査速度	200 nm/min

2-3 結果と考察

図 2-1 にフラックス法および固相法でそれぞれ 1073 K, 1173 K で加熱して得られた生成物の X 線回折図形を示す。生成物の X 線回折図形は、ICDD data 01-082-0348¹³⁾ で報告のある α -BiNbO₄ の X 線回折図形と一致した。 Bi_2O_3 - B_2O_3 共晶フラックスを用いることにより、従来の固相法よりも 100 K 低温の 1073 K で α -BiNbO₄ を合成することに成功した。フラックス法または固相法で得られた α -BiNbO₄ の X 線回折強度を比較すると、フラックス法で得られた生成物は、高い α -BiNbO₄ の X 線回折強度を示した。フラックス法を用いることにより α -BiNbO₄ の結晶化度が向上したと考えられる。

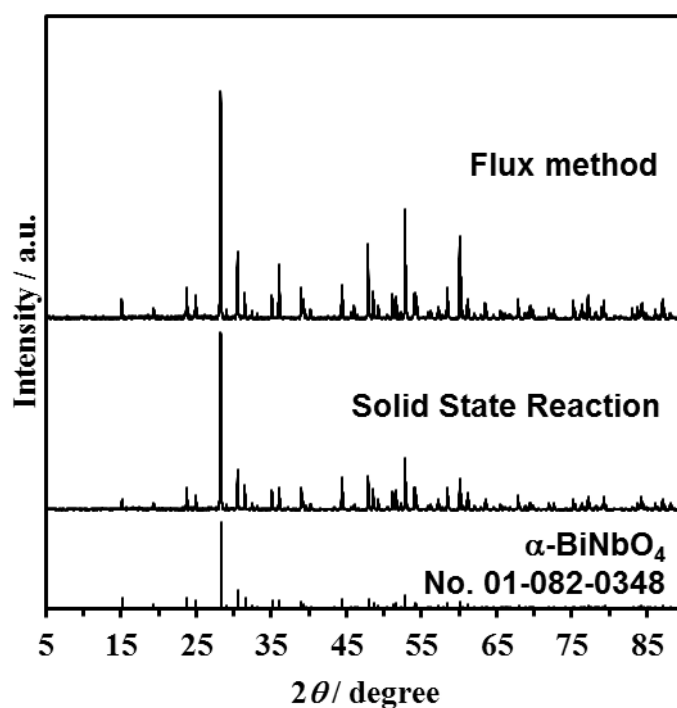


図 2-1 フラックス法および固相法でそれぞれ 1073 K, 1173 K で加熱して得られた生成物の X 線回折図形。

図 2-2 に反応温度 1473 K でフラックス法および固相法により合成して得られた生成物の X 線回折図形を示す。生成物の X 線回折図形は、ICDD data 01-071-1518¹⁵⁾ で報告のある β -BiNbO₄ の回折図形と一致した。 α -BiNbO₄ の合成と同様に、フラックス法で得られた生成物は、高い β -BiNbO₄ の X 線回折強度を示し、 β -BiNbO₄ の結晶化度が向上したと考えられる。

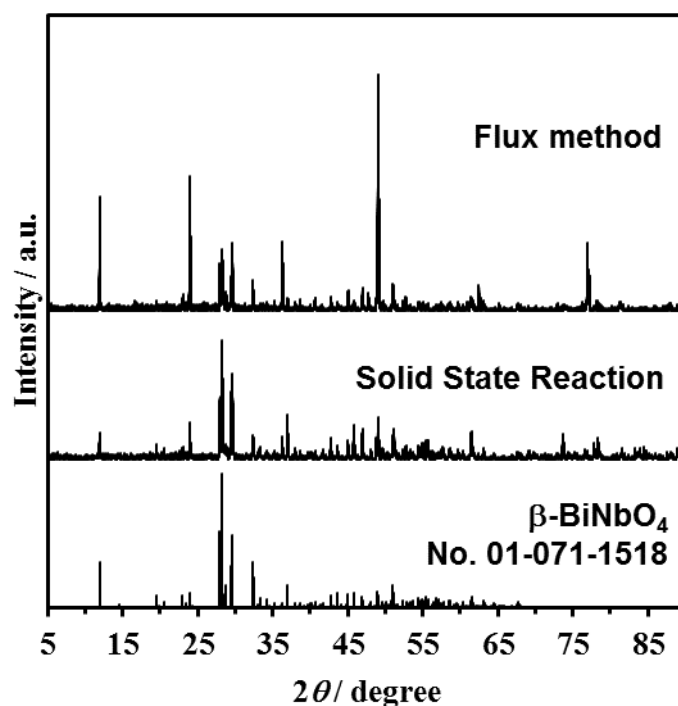


図 2-2 フラックス法および固相法により反応温度 1473 K で加熱して得られた生成物の X 線回折図形。

図 2-3 に得られた生成物の SEM 画像を示す。固相法により合成した α -BiNbO₄ は凝集しており、 β -BiNbO₄ は高温で長時間加熱したため、ネッキングしていることがわかった。それに対し、フラックス法で合成した α -BiNbO₄, β -BiNbO₄ は、それぞれ自形を有した結晶であった。固相法では、粒子間の接触部から反応が起こるため、粒子同士が凝集したと考えられる。一方、フラックス法では、溶解したフラックス中に溶質の Nb₂O₅ が溶解し、目的生成物が溶解析出機構により生成したと考えられる。 α -BiNbO₄, β -BiNbO₄ の粒径はフラックス法の方が固相法のものよりも大きく、目的結晶が析出する過程に結晶成長が促進されたと考えられる。

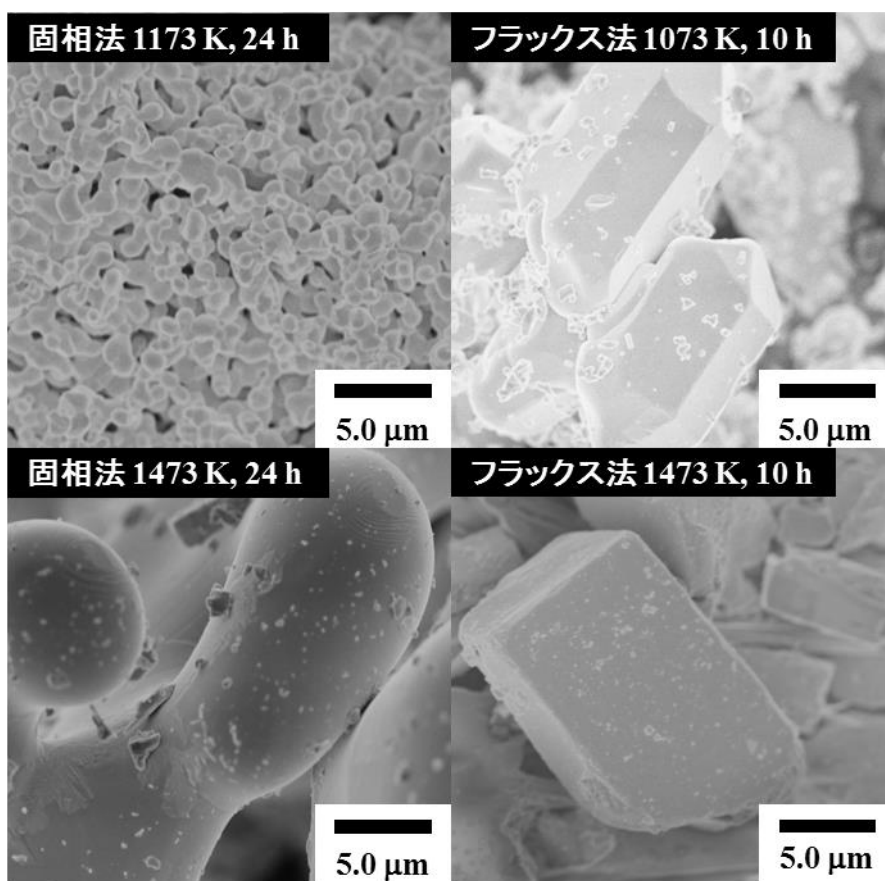


図 2-3 フラックス法および固相法により合成して得られた生成物の SEM 画像。

図 2-4 に紫外可視拡散反射スペクトルの測定結果を示す。まず、合成法の違いによる吸収スペクトルについて、フラックス法および固相法いずれの合成法により得られた α -BiNbO₄, β -BiNbO₄ にそれぞれ変化は見られなかった。次に、 α -BiNbO₄ および β -BiNbO₄ の吸収端を比較すると、 β -BiNbO₄ の吸収端は、 α -BiNbO₄ の吸収端よりも長波長側にあることがわかる。これは、 β -BiNbO₄ の方が α -BiNbO₄ よりも長波長の光を利用できることを示している。 α -BiNbO₄ と β -BiNbO₄ の吸収端に差が見られたのは、両者の結晶構造の違いによるものであると考えられる。BiNbO₄ のバンド構造は価電子帯が Bi 6s と O 2p の混成軌道で構成され、伝導帯が Nb 4d で構成されている。Wiegel らは、 β -BiNbO₄ の価電子帯の Bi 6s 価電子帯ポテンシャルは O 2p 価電子帯ポテンシャルよりも負に位置していると報告しており、 α -BiNbO₄ の価電子帯の Bi 6s 価電子帯ポテンシャルは O 2p 価電子帯ポテンシャルよりも正に位置していると報告している¹⁶⁾。このため、 α -BiNbO₄ と β -BiNbO₄ の吸収端に差が見られたと考えられる。図 2-5 に VESTA¹⁷⁾ を用いて描いた α -BiNbO₄ の斜方晶系、 β -BiNbO₄ の三斜晶系の結晶構造をそれぞれ示す。斜方晶系では Bi 原子の層と NbO₆ 八面体の層が直線的に層状に配列している。三斜晶系では Bi 原子の層と NbO₆ 八面体の層がジクザグに配置している。また、Nb-O の結合距離は斜方晶系も三斜晶系のどちらにおいてもほぼ等しいが、格子体積は α -BiNbO₄ の斜方晶系では約 330 Å³ であり、 β -BiNbO₄ の三斜晶系では約 324 Å³ である¹⁵⁾。この結晶構造の違いにより、価電子帯を構成する O 2p 価電子帯ポテンシャルとの Bi 6s 価電子帯ポテンシャルの位置が異なると考えられる。

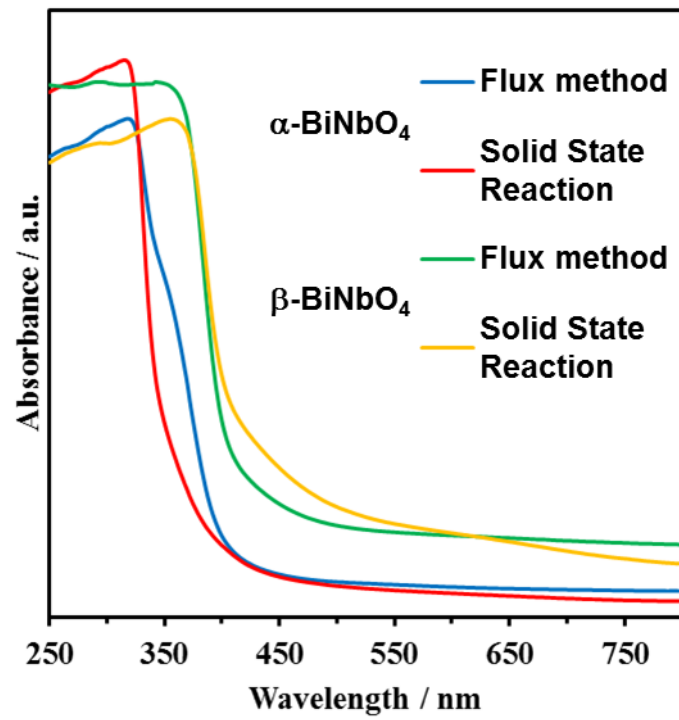
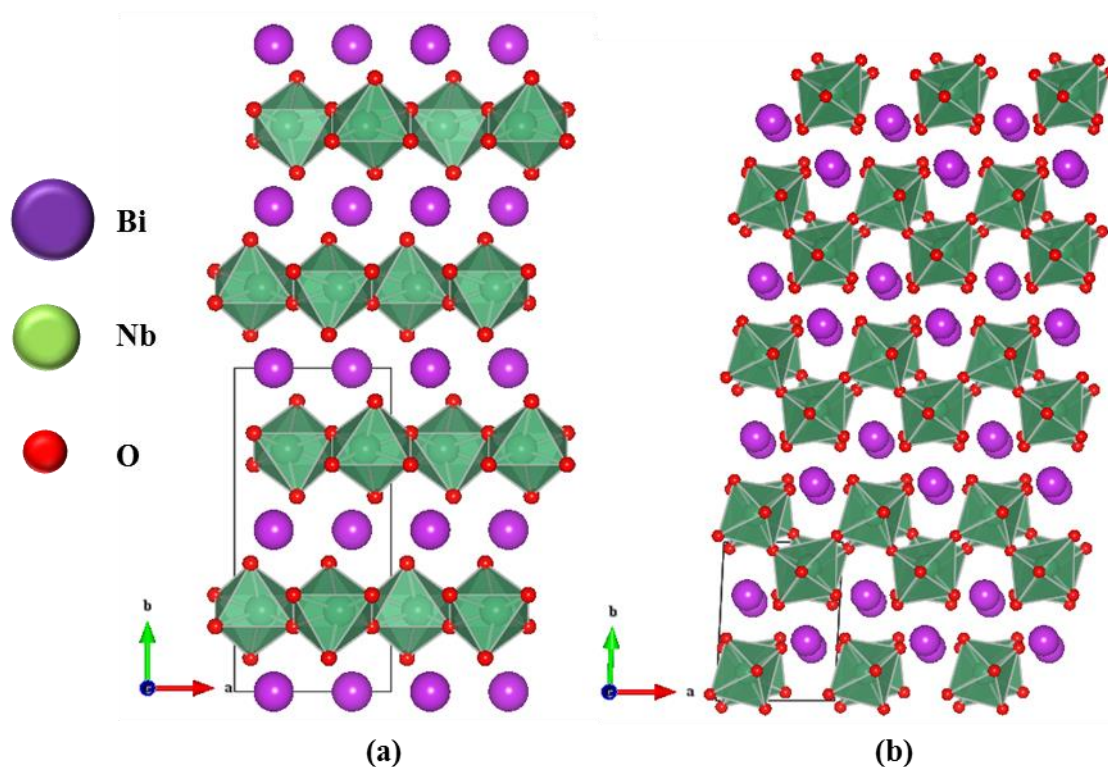


図 2-4 フラックス法および固相法により合成して得られた生成物の紫外可視拡散反射スペクトル。

図 2-5 BiNbO_4 の結晶構造.(a) 斜方晶系 $\alpha\text{-BiNbO}_4$, (b) 三斜晶系 $\beta\text{-BiNbO}_4$

2-4 結論

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 共晶フラックスを用いることで、固相法よりも 100 K 低温の 1073 K で $\alpha\text{-BiNbO}_4$ を合成することに成功した。合成法にフラックス法を用いることで、高い結晶化度をもつ $\alpha\text{-BiNbO}_4$, $\beta\text{-BiNbO}_4$ を得ることができた。

SEM による形態観察から、固相法では粒子の凝集が確認でき、フラックス法では自形を有した結晶を育成できた。さらに、粒径はフラックス法の方が固相法よりも大きく、結晶成長していることが考えられる。紫外可視拡散反射スペクトルの測定結果から、 $\beta\text{-BiNbO}_4$ の吸収端は、 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ の吸収端よりも長波長側であることがわかった。

2-5 参考文献

- 1) A. Kudo, K. Omori, H. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11459-11467 (1999).
- 2) Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 17790-17797 (2006).
- 3) A. Kudo, S. Hijii, *Chem. Lett.*, **10**, 1103-1104 (1999).
- 4) Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.*, **343**, 30-308 (2001).
- 5) Z. Zou, H. Arakawa, *J. Mater. Res.*, **17**, 1446-1454 (2002).
- 6) Z. Zou, H. Arakawa, *J. Photochem. Photobio. A Chem.*, **158**, 145-162 (2003).
- 7) Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa, *International J. Hydrogen Energy.*, **28**, 663-669 (2003).
- 8) B. Aurivellius, *Arkiv for Kemi.*, **3**, 153-161 (1951).
- 9) R. S. Roth, J. L. Waring, *J. Phys. Chem.*, **66**, 451-463 (1962).
- 10) D. Zhou, H. Wang, X. Yao, X. Wei, F. Xiang, L. Pang, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 17290-17292 (2007).
- 11) S. S. Dunkle, K. S. Suslick, *J. Phys Chem.*, **113**, 10341-10345 (2009).
- 12) B. Muktha, J. Darriet, G. Madras, T. N. G. Row, *J. Solid. State. Chem.*, **179**, 3919-3925 (2006).
- 13) M.A.Subramanian, J.C.Calabrese, *Mat.Res.Bull.*, **28**,523-529 (1993).
- 14) E. M. Levin, C. M. Daniel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 355-360 (1962).
- 15) E. T. Keve, A. C. Skapski, *J. Solid. State. Chem.*, **8**, 159-165 (1973).
- 16) M. Wiegel, W. Middle, G. Blasse, *J. Mater. Chem.*, **5**, 981-983 (1995).
- 17) K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 653-658 (2008).

第 3 章 フラックス法により合成したニオブ酸ビスマスの光触媒活性

3-1 緒言

固相法による BiNbO_4 の合成には比較的高温を必要とするため、Bi の揮発により生成物は Bi の欠陥を含むと考えられる¹⁾。第 2 章では、より低温で合成が可能なフラックス法に注目し、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ 共晶フラックスを用いることにより、従来の固相法で合成したものよりも結晶化度の高い BiNbO_4 を合成できたことを述べた。フラックス法による合成において、合成温度や Nb/Bi モル比を最適化することで結晶化度の向上が期待できる。そこで、本章では、より高い結晶化度の $\alpha\text{-BiNbO}_4$ を得るために、合成温度および Nb/Bi モル比を変化させて実験を行った。また、これまで水素生成能が報告されていない $\beta\text{-BiNbO}_4$ 光触媒について紫外線照射下における水素生成能の有無を調べ、 BiNbO_4 について結晶相の違いによる水素生成活性へ与える影響を調査した。さらに、光触媒反応後の $\alpha\text{-}, \beta\text{-BiNbO}_4$ の X 線回折図形、粒子の形態から $\alpha\text{-}, \beta\text{-BiNbO}_4$ の光分解の有無を確認した。

3-2 実験

BiNbO_4 の合成に用いた試薬および水素生成活性の測定に用いた試薬を以下に示す。

- ・ Bi_2O_3 (高純度化学、99.9%)
- ・ Nb_2O_5 (高純度化学、99.9%)
- ・ B_2O_3 (和光純薬工業、90.0+%)
- ・ CH_3OH (和光純薬工業、99.8%)
- ・ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (関東化学、97%)
- ・ Ar ガス (大陽日酸、99.999%)

3-2-1 反応温度の検討

モル比で 11 : 9 となるように Bi_2O_3 , B_2O_3 をそれぞれ秤量した。このフラックスの Bi_2O_3 に対してモル比が 1 となるように溶質の Nb_2O_5 を秤量し、フラックスと混合したのちアルミナボートに入れ、電気管状炉中で 923 K–1173 K で 10 h 加熱したのち、自然冷却した。生成物を 2 M の希硝酸を用いて酸洗浄し、その後純水を用いた超音波洗浄によりフラックスを除去し、353 K で乾燥させた。

3-2-2 Nb/Bi モル比の検討

モル比で 11 : 9 となるように Bi_2O_3 , B_2O_3 をそれぞれ秤量した。このフラックスの Bi_2O_3 に対して異なるモル比となるように溶質の Nb_2O_5 を秤量し、フラックスと混合したのちアルミナボート (17×12×90 mm) に入れ、電気管状炉中で。反応温度 1073 K, 反応時間 10 h で加熱した。反応温度の検討と同様に生成物を洗浄し乾燥させた。

3-2-3 水素生成活性の測定

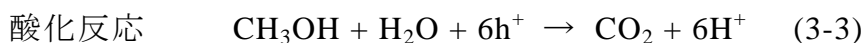
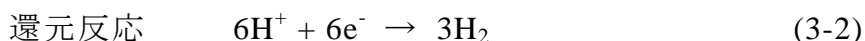
水素生成量の測定では、パイレックス製反応容器に 0.2 wt% の H_2PtCl_6 を加えた 10 vol.% メタノール水溶液 100 ml 中に得られた生成物 0.2 g を入れ、容器を閉鎖循環装置に接続し系内を脱気して、最終的に Ar ガスで 13.3 kPa とした。その後、溶液を攪拌しながら熱除去フィルターを装着した 300 W キセノンランプ (CERMAX PE300BFM) で 5 h 光 (300 nm < λ < 730 nm) を照射し、水素生成反応を行った。発生した気体は、装置に接続したガスクロマトグラフ (Shimazu, GC-8A; TCD, Ar キャリヤー) で定量した。図 3-1 に示す検量線を用いて、ピーク面積から気体の量を算出した。

ガスクロマトグラフ

検出器	TCD
カラム	MS-5A
キャリヤーガス	Ar
キャリヤーガス流量	50 ml/min
試料気化 / 検出器温度	100°C
カラム温度	80°C
電流	70 mA

水素生成反応について

水の完全分解反応は、アップヒル型（エネルギー蓄積型、 ΔG^0 が正）反応であるため、生成した水素と酸素の逆反応が起こりやすい。このことから水の完全分解の場合、逆反応の寄与が大きいいため収率が非常に小さなものになってしまう。そのため電子供与体を加えた犠牲試薬のメタノール水溶液に光触媒粉末を懸濁させ水素生成活性を評価した。メタノールなどの電子供与体を添加すると、正孔が不可逆的にこれを酸化し光触媒中には電子が過剰となり水素生成が促進される。アルゴンや窒素などで酸素を追い出した状態で光を照射すると、メタノールが酸化されるとともに、水あるいはプロトン (H^+) が還元されて水素が生じる。メタノールを用いた水素生成反応を式 (3-1) に示す。またその半反応を式 (3-2) および式 (3-3) に示す。



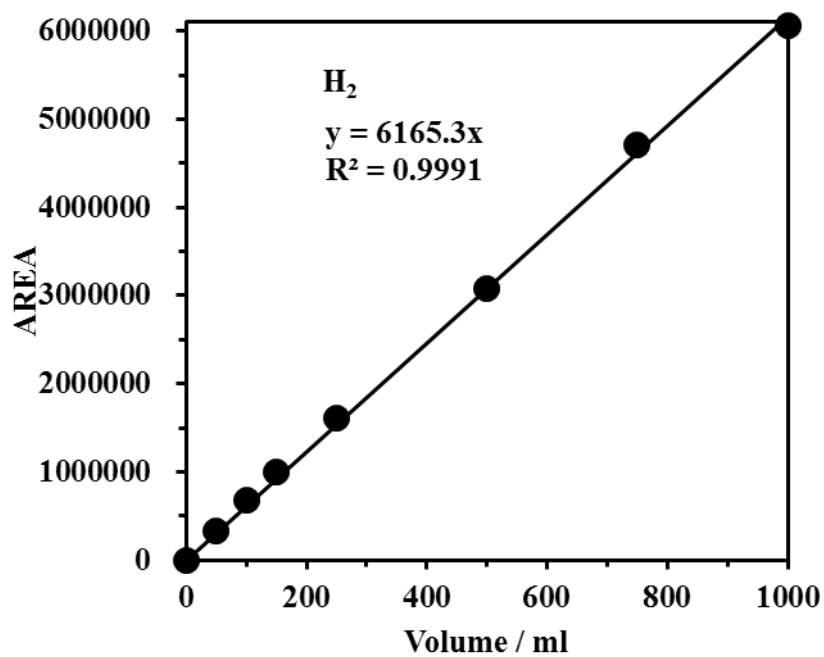


図 3-1 気体の生成量を算出する際に用いた検量線.

3-2-4 生成物の分析

第 2 章と同様の条件で、X 線回折分析、SEM による形態観察、紫外可視拡散反射スペクトル測定を行った。本章では、さらに、X 線光電子分光分析、比表面積の測定を行った。以下に使用した装置および測定条件を示す。

X 線光電子分光分析 (XPS) により元素分析を行った。X 線光電子分光分析装置には JEOL JPS-9010 を用いた。測定条件を表 3-1 に示す。

表 3-1. X 線光電子分光分析の測定条件

X 線源	Mg
電圧	10 kV
電流	10 mA
測定範囲	
Bi	174-154 eV
Nb	219-199 eV
B	195-175 eV
O	541-521 eV
C	295-275 eV
ステップ幅	0.1 eV

試料はカーボンテープを用いて Ni 基板に貼り付け測定した。

比表面積の測定では、比表面積自動測定装置 Shimadzu Micromeritics FlowSorb III を用いた。測定条件を表 3-2 に示す。

表 3-2. 比表面積測定条件

測定法	Brunauer-Emmet-Teller(BET) 一点法
混合ガス	N ₂ : He = 3 : 7
吸着ガス	N ₂
吸着温度	-196℃
脱水温度	150℃

3-3 結果と考察

3-3-1 α -BiNbO₄ の合成における反応温度の検討

図 3-2 に原料のモル比を Nb/Bi = 1 とし、異なる反応温度で反応時間 10 h 加熱して得られた生成物の X 線回折図形を示す。1073 K 以上で得られた生成物の X 線回折図形は、ICDD data 01-082-0348²⁾ で報告のある α -BiNbO₄ の回折図形と一致した。1023 K 以下の低温で得られた生成物の回折図形では、目的物質である α -BiNbO₄ に加えて Bi₅Nb₃O₁₅ の回折線が同時に検出された。このことから、単相の α -BiNbO₄ を得るためには 1073 K 以上の反応温度が必要であると考えられる。反応温度 1073 K と 1173 K で得られた α -BiNbO₄ の X 線回折強度を比較すると、1073 K で得られた生成物は、高い α -BiNbO₄ の X 線回折強度を示した。反応温度 1173 K では、Bi の揮発により結晶欠陥が生成し、 α -BiNbO₄ の結晶化度が低下したと考えられる。XRD 分析の結果は、反応温度 1073 K で最も高い結晶化度を持つ α -BiNbO₄ が得られたことを示した。

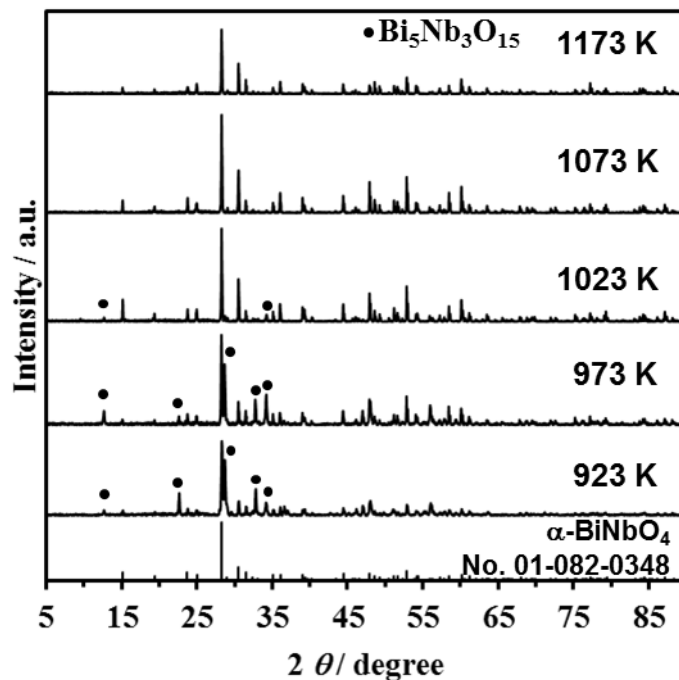


図 3-2 異なる反応温度により得られた生成物の X 線回折図形。

図 3-3 に原料のモル比を $\text{Nb/Bi} = 1$ とし異なる反応温度で反応時間 10 h 加熱して得られた生成物の SEM 画像を示す。反応温度 923 K または 973 K で得られた生成物の粒子形態は不定形で、一次粒子は凝集し、1 μm 程度の二次粒子が観察できた。反応温度 1023 K で得られた生成物の粒子形態は不定形で、2-5 μm 程度の一次粒子が観察できた。反応温度 1073 K, 1173 K で得られた生成物の粒子形態は自形を有しており、10-20 μm 程度の一次粒子が観察できた。フラックス法による BiTaO_4 の合成において、反応温度によって粒子径が変化することが報告されており、より低温ではフラックスの溶質の溶解性が低下するため粒子の結晶成長が抑制されると考えられている³⁾。また、より低温ではフラックス融液の粘度が高いため溶質の拡散速度が減少し、粒子径は小さくなると考えられる。本研究においても、同様の理由で反応温度が低くなるにつれ粒子径は小さくなったと考えられる。

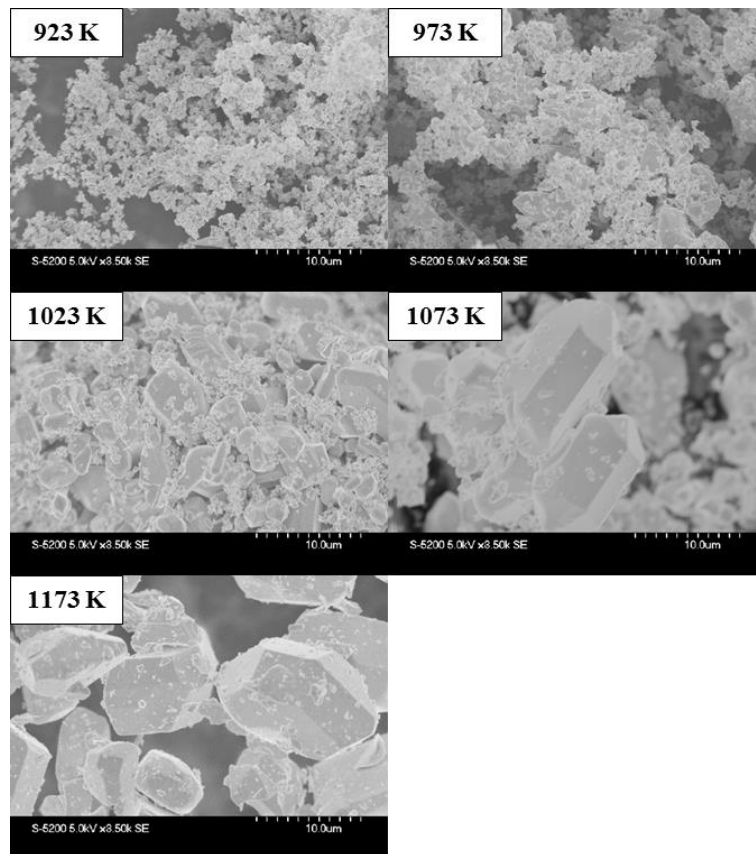


図 3-3 異なる反応温度により得られた生成物の SEM 画像。

3-3-2 α -BiNbO₄ の合成における Nb/Bi モル比の検討

図 3-4 に反応温度を 1073 K とし、異なる Nb/Bi モル比で反応時間 10 h 加熱して得られた生成物の X 線回折図形を示す。Nb/Bi = 0.81 以上で得られた生成物の X 線回折図形は、ICDD data 01-082-0348²⁾ で報告のある α -BiNbO₄ の回折図形と一致した。Nb/Bi = 0.81 より小さい場合、不純物相である Bi₅Nb₃O₁₅ の回折線が検出され、さらに Nb/Bi モル比を小さくすると生成物は単相の Bi₅Nb₃O₁₅ であった。Roth らは、Bi に対して Nb が少ないとき、Bi₅Nb₃O₁₅ が安定な相として生成することを報告している⁴⁾。本研究では、Nb/Bi = 0.81 以上で、単相の α -BiNbO₄ が得られると考えられる。Nb/Bi = 0.81 と Nb/Bi = 1.00 で得られた α -BiNbO₄ の X 線回折図形を比較すると、Nb/Bi = 1.00 の方が X 線回折強度は強く、半価幅の小さい回折線が得られた。Nb/Bi モル比が 1.00 に近づくにつれて α -BiNbO₄ の化学量論比に近くなり、Nb 欠陥が低減され α -BiNbO₄ の結晶化度が向上したと考えられる。Nb/Bi = 1.2 の場合では、目的物質の α -BiNbO₄ の回折線に加え、Nb₂O₅ の回折線が検出され、単相の α -BiNbO₄ は得られなかった。このことから、Nb/Bi モル比が 1 以上では Nb₂O₅ が残留してしまうと考えられる。XRD 分析の結果は、Nb/Bi = 1.00 の場合、最も高い結晶化度を持つ α -BiNbO₄ が得られたことを示した。

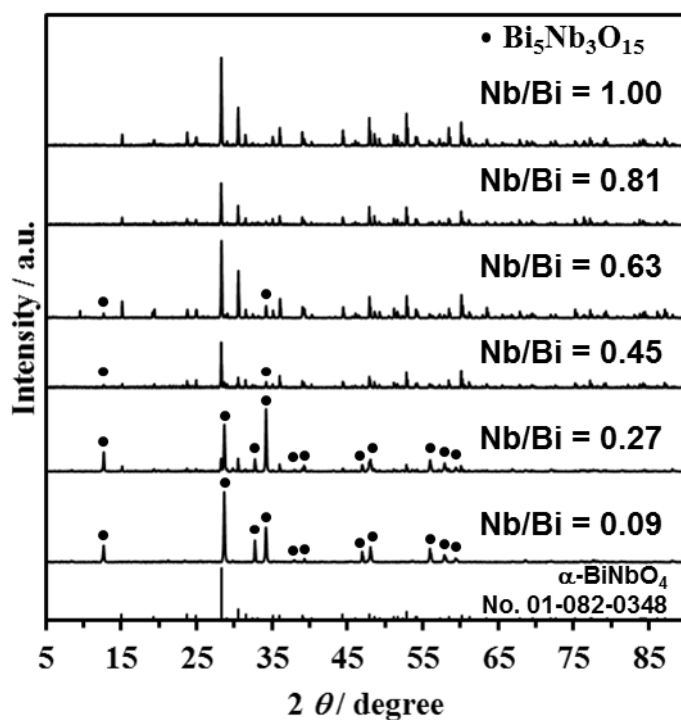


図 3-4 異なる Nb/Bi モル比により得られた生成物の X 線回折図形.

図 3-5 に反応温度を 1073 K とし、異なる Nb/Bi モル比で反応時間 10 h 加熱して得られた生成物の SEM 画像を示す。Nb/Bi モル比が高くなるにつれて、生成物の粒子径が大きくなっていることから、 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ の結晶成長が示唆された。また、Nb/Bi = 0.45 以上で得られた生成物では、自形を有している結晶を観察できた。XRD 分析から、Nb/Bi = 0.45 以上で得られた生成物の回折図形は $\alpha\text{-BiNbO}_4$ が主相として検出された。このことから、 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ の生成に伴い粒子形態が変化したと考えられる。自形を有した結晶が観察されたことから、生成物は溶解析出機構により生成していると考えられる。

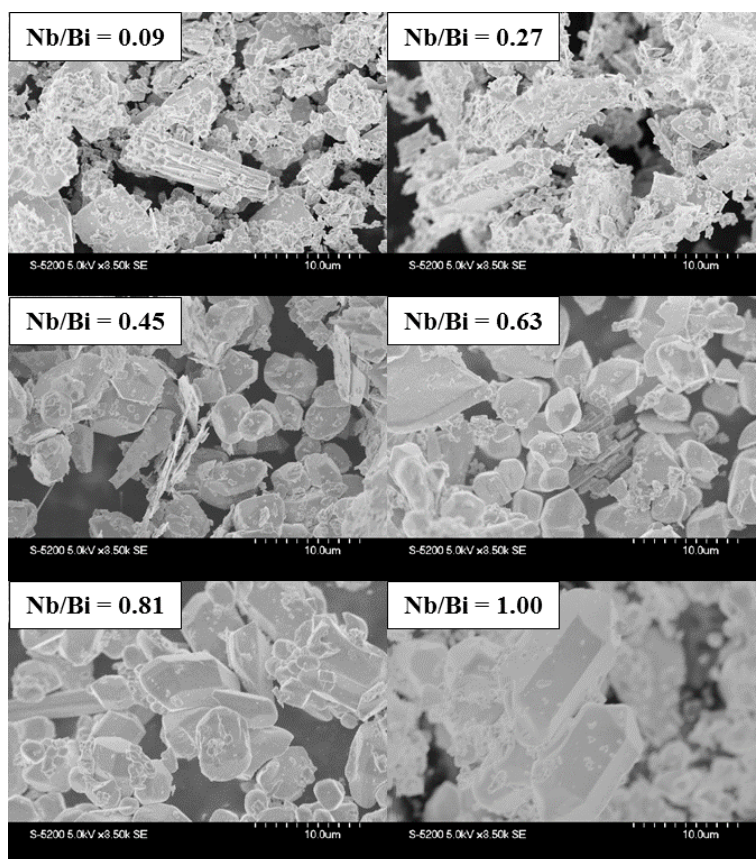


図 3-5 異なる Nb/Bi モル比により得られた生成物の SEM 画像.

図 3-6(a) に反応温度を 1073 K とし、異なる Nb/Bi モル比で反応時間 10 h 加熱して得られた生成物および第 2 章でフラックス法により合成した β -BiNbO₄ の紫外可視拡散反射スペクトルを示す。 α -BiNbO₄ において、異なる Nb/Bi モル比による生成物の吸収スペクトルに変化は見られなかった。また、図 3-6(b) により、異なる反応温度で得られた生成物においても、反応温度による吸収スペクトルに変化は見られなかった。合成した α -BiNbO₄ および β -BiNbO₄ の吸収端波長はそれぞれ約 350 nm, 約 410 nm であり、バンドギャップエネルギーはそれぞれ約 3.5 eV, 約 3.0 eV と見積

もられた。 β -BiNbO₄ の方が α -BiNbO₄ よりも吸収端波長は長波長であった。これは両者のバンド構造の違いによるものであると考えられる。BiNbO₄ の伝導帯は Nb4d 軌道で構成され、価電子帯は O2p 軌道と Bi6s 軌道との混成により構成される。 β -BiNbO₄ の Bi6s 価電子帯ポテンシャルは O2p 価電子帯ポテンシャルよりも負に位置している。一方、 α -BiNbO₄ の Bi6s 価電子帯ポテンシャルは O2p 価電子帯ポテンシャルよりも正に位置していることがわかっている⁵⁾。このため、 α -BiNbO₄ と β -BiNbO₄ の吸収端波長に差が見られたと考えられる。

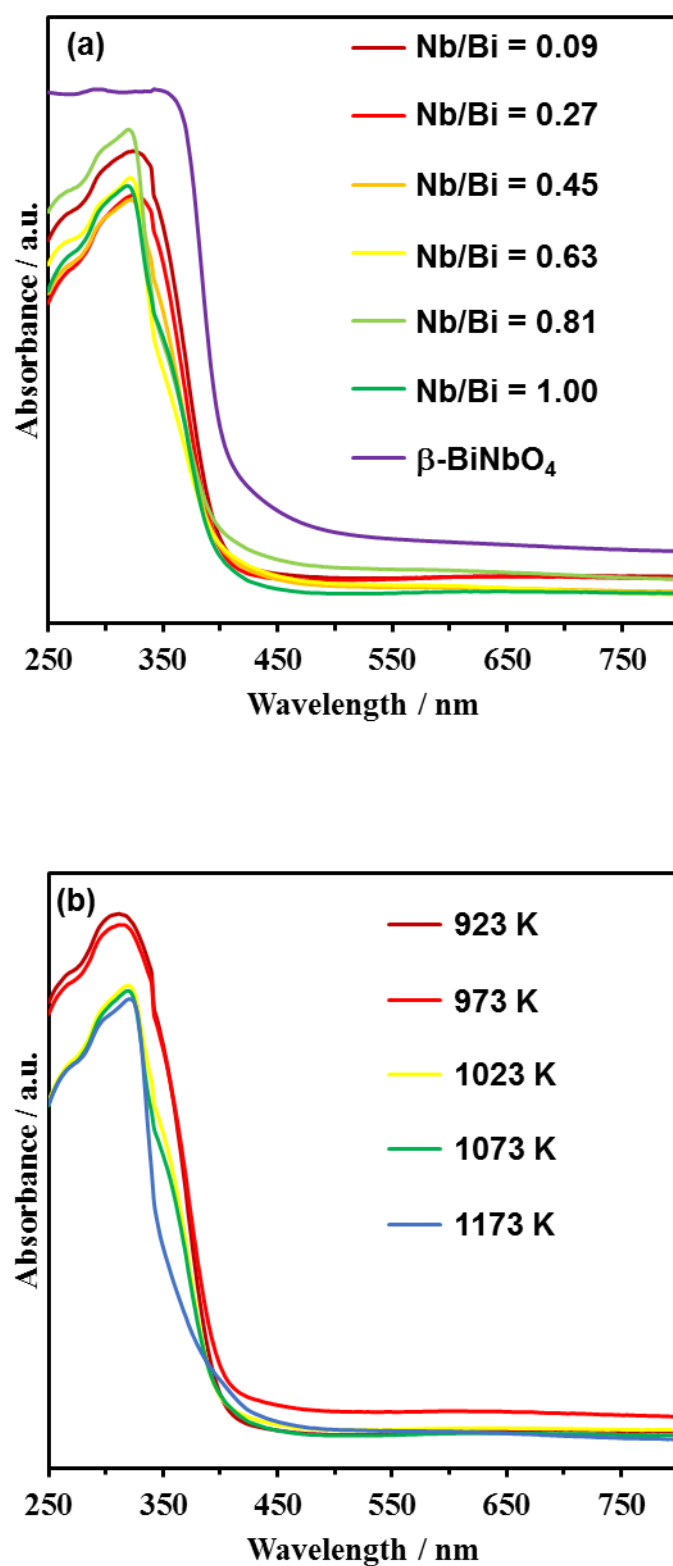


図 3-6 (a):異なる Nb/Bi モル比および β -BiNbO₄, (b):異なる反応温度で得られた生成物の紫外可視拡散反射スペクトル。

Wang らは BiVO_4 にホウ素をドーピングすることで光触媒活性が変化することを報告している⁶⁾。B ドーピングによる活性の変化の可能性もあるため、本研究では、フラックス法により反応温度 1073 K, 反応時間 10 h, 原料のモル比 $\text{Nb/Bi} = 1$ の反応条件で得られた $\alpha\text{-BiNbO}_4$ および反応温度 1473 K, 反応時間 10 h, 原料のモル比 $\text{Nb/Bi} = 1$ の反応条件で得られた $\beta\text{-BiNbO}_4$ について、フラックスに用いた B_2O_3 の残留の有無を調べた。フラックス法により合成した $\alpha\text{-}, \beta\text{-BiNbO}_4$ の X 線回折図形にピークシフトが見られないことから、フラックスに用いたホウ素が結晶中に混入していないことが示唆された。Cellcalc⁷⁾ を用いて算出した格子定数を表 3-3 に示す。フラックス法により合成した $\alpha\text{-}, \beta\text{-BiNbO}_4$ の格子定数は、文献値^{8),9)}とそれぞれほぼ一致したことよりフラックスに用いたホウ素は結晶中に混入していないと考えられる。X 線光電子分光分析の測定結果を図 3-7 に示す。フラックス法により合成した $\alpha\text{-}, \beta\text{-BiNbO}_4$ は目的物質の構成元素である Bi, Nb, O のピークと表面に吸着していたと思われる CO_2 由来の C のピークが見られ、その他の元素のピークは見られなかった。XRD 分析および XPS 分析から、フラックスに用いたホウ素は $\alpha\text{-}, \beta\text{-BiNbO}_4$ 結晶中に残留していないことが示唆され、B ドーピングによる活性の変化はないと考えられる。

表 3-3. $\alpha\text{-}, \beta\text{-BiNbO}_4$ の格子定数

Cell parameter / Å	$\alpha\text{-BiNbO}_4$			$\beta\text{-BiNbO}_4$		
	flux method	solid state reaction	reference	flux method	solid state reaction	reference
a	5.673(9)	5.674(3)	5.673(2)	7.61(9)	7.61(4)	7.61(1)
b	11.717(6)	11.710(1)	11.714(4)	5.53(7)	5.53(1)	5.53(6)
c	4.986(9)	4.982(1)	4.978(2)	7.91(3)	7.92(5)	7.91(9)
Volume / Å	331.4	331.0	330.9	325.3	325.3	324.0

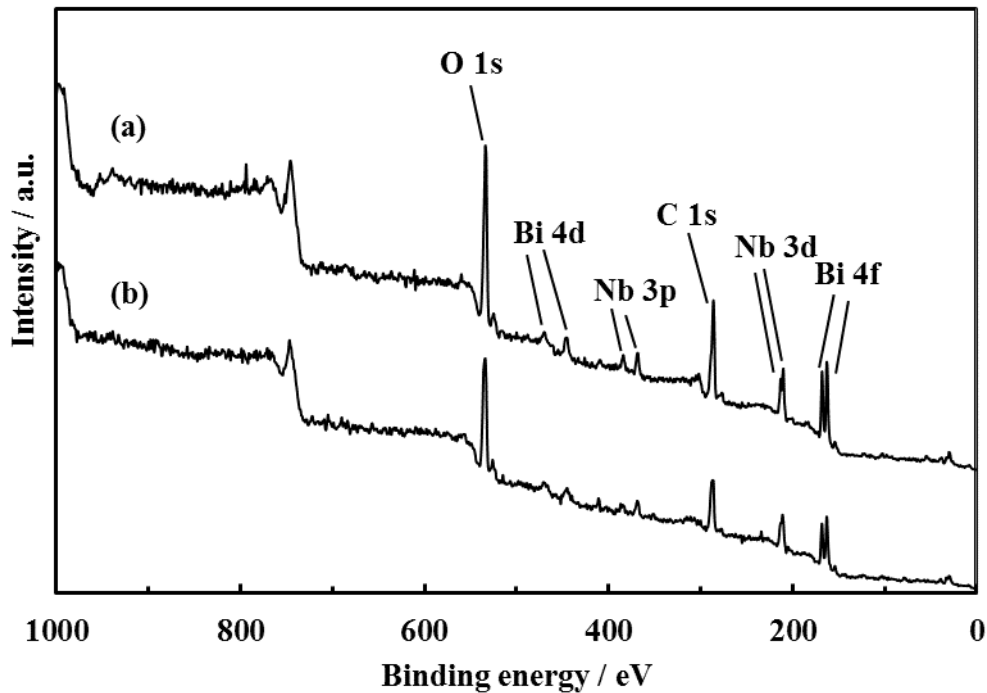


図 3-7 フラックス法により合成した BiNbO_4 の XPS ワイドスペクトル. (a) $\alpha\text{-BiNbO}_4$, (b) $\beta\text{-BiNbO}_4$

3-3-3 BiNbO_4 の光触媒活性

フラックス法および固相法で合成した α -, $\beta\text{-BiNbO}_4$ の紫外線照射下における水素生成光触媒活性を図 3-8 に示す。図 3-8 より、フラックス法および固相法で合成した α -, $\beta\text{-BiNbO}_4$ はそれぞれ水素生成活性を示した。このことから、 $\beta\text{-BiNbO}_4$ は水素生成能を有することが明らかとなった。フラックス法で合成した $\beta\text{-BiNbO}_4$ を除く試料において、試料表面上に Pt が担持された光照射 1 h 後から、一定の速度で H_2 が生成した。一方、フラックス法で合成した $\beta\text{-BiNbO}_4$ では、測定時間の経過に伴い、水素生成量はわずかに低下した。フラックス法で合成した $\beta\text{-BiNbO}_4$ は、(100) 面方向に結晶成長しており、(100) 面では Bi 原子と NbO_6 八面体が存在している。フラックス法で合成した $\beta\text{-BiNbO}_4$ では、生成した励起電子により $\beta\text{-BiNbO}_4$ の光還元によって (100) 面方向に結晶欠陥が生成し、測定時間の経過に伴い、水素生成量はわずかに低下したと考えられる。 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ では、フラックス法で合成した $\alpha\text{-BiNbO}_4$ は固相法で合成したものよりも約 1.1 倍高い活性を示した。 $\beta\text{-BiNbO}_4$ では、フラックス法で合成した $\beta\text{-BiNbO}_4$ の

水素生成活性は、固相法で合成したものの活性よりも約 2.0 倍高く、光触媒活性の向上に成功した。フラックス法で合成した α -, β -BiNbO₄ は固相法で合成したものよりも結晶化度が高く、励起電子と正孔の再結合の割合が減少し、活性が向上したと考えられる。しかしながら、既に報告のある他の酸化物に比べ活性は低く¹⁰⁾、今後、活性を向上させる必要があると言える。

比表面積を測定した結果、フラックス法および固相法で合成した α -BiNbO₄ では、それぞれ 0.55, 0.48 m²/g だった。フラックス法および固相法で合成した β -BiNbO₄ では、それぞれ 0.18, 0.11 m²/g だった。フラックス法で合成した α -, β -BiNbO₄ の比表面積は固相法で合成したものよりもそれぞれ大きい値であった。SnNb₂O₆ の合成において、フラックス法で合成した SnNb₂O₆ はフラックスにより凝集が抑制されるが、固相法で合成した SnNb₂O₆ は凝集し、フラックス法で合成した SnNb₂O₆ の方が固相法で合成したものよりも大きな比表面積をもつことが報告されている¹¹⁾。本研究においても、SEM による形態観察から、フラックス法で得られた α -, β -BiNbO₄ の方が分散していることが確認でき、これまでの報告と同様の結果が得られた。大きい比表面積を持つ光触媒は反応サイトをより多く持ち、生成した励起電子のうち水素生成反応を起こす電子の割合が高くなるため、フラックス法で合成した α -, β -BiNbO₄ の方が固相法で合成したものより、高い活性を示したと考えられる。

次に、 α -BiNbO₄ と β -BiNbO₄ を比較すると、比表面積は β -BiNbO₄ の方が α -BiNbO₄ よりも小さな値であることがわかった。これは、 β -BiNbO₄ の方が α -BiNbO₄ よりも粒径が大きいためであると考えられる¹²⁾。 α -BiNbO₄ の方が比表面積は大きいにも関わらず、フラックス法および固相法で得られた β -BiNbO₄ の活性は α -BiNbO₄ よりも高い値を示した。これは、 β -BiNbO₄ の方がより長波長の光を利用できる¹²⁾ためであると考えられる。BiTa_{1-x}Nb_xO₄ (0 < x < 1) についても吸収端波長によって活性が変化しており、より長波長の光を吸収できる組成のものがより高活性であることが報告されている¹³⁾。 α -BiNbO₄ に比較して、 β -BiNbO₄ は優れた光触媒機能を有していると考えられる。

光触媒反応前後の α -, β -BiNbO₄ の X 線回折図形および粒子形態に変化はなかった。このことから、 α -, β -BiNbO₄ は結晶構造を維持できており、光分解を起こしていないことが確認され、光触媒反応に対して安定性が高いと考えられる。

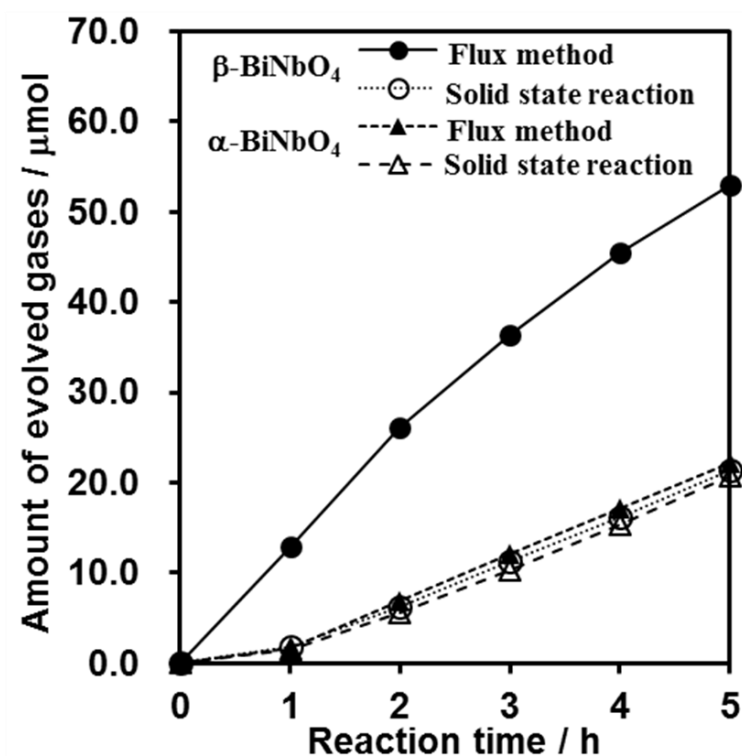


図 3-8 0.2 wt% Pt 担持 α -, β -BiNbO₄ の水素生成活性の経時変化.

3-4 結論

本章では、 α -BiNbO₄ のフラックス合成において合成条件による生成物の結晶化度の変化およびその水素生成活性について述べた。反応温度 1073 K、反応時間 10 h、溶質濃度 Nb/Bi = 1 の場合、最も結晶化度が高い α -BiNbO₄ が得られた。フラックス法を用いることにより α -BiNbO₄ の結晶化度が向上し、固相反応法で得られたものよりも高い水素生成活性を示した。また、 β -BiNbO₄ を合成し、その水素生成活性について述べた。 β -BiNbO₄ は水素生成能を有することが明らかとなり、合成法にフラックス法を用いることで β -BiNbO₄ は、固相反応法で合成したものに比べ、水素生成活性が向上した。さらに、 α -BiNbO₄ と比較して β -BiNbO₄ は、高い水素生成活性を示した。X 線回折分析および走査型電子顕微鏡による形態観察から、光触媒反応後の α -, β -BiNbO₄ は光分解せずに結晶構造を維持できていることがわかり、光触媒反応に対して安定性が高いことがわかった。

3-5 参考文献

- 1) H. F. Zhai, A. D. Li, J. Z. Kong, X. F. Li, J. Zhao, B. L. Guo, J. Yin, Z. S. Li, D. Wu, *J. Solid. State. Chem.*, **202**, 6-14 (2013).
- 2) M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, *Mat. Res. Bull.*, **28**, 523-529 (1993).
- 3) K. Shimada, C. Izawa, T. Watanabe, *ISRN. Mater. Sci.*, **2012**, 170362 doi:10.5402/2012/719087.
- 4) R. S. Roth, J. L. Waring, *J. Phys. Chem.*, **66**, 451-463 (1962).
- 5) M. Wiegel, W. Middle, G. Blasse, *J. Mater. Chem.*, **5**, 981-983 (1995).
- 6) M. Wang, H. Zheng, O. Liu, C. Niu, Y. Che, M. Dang, *Spectroc. Acta. Part. A.*, **114**, 74-79 (2013).
- 7) H. Miura, *J. Cryst. Soc. Jpn.*, **45**, 145-147 (2003).
- 8) B. Aurivellius, *Arkiv for Kemi.*, **3**, 153-161 (1951).
- 9) E. T. Keve, A. C. Skapski, *J. Solid. State. Chem.*, **8**, 159-165 (1973).
- 10) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc.Rev.*, **38**, 253-278 (2009).
- 11) D. Noureldine, D. H. Anjum, K. Takanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 10762-10769 (2014).
- 12) Y. Maruyama, C. Izawa, T. Watanabe, *ISRN. Mater. Sci.*, **2012**, 170362 doi:10.5402/2012/170362.
- 13) Z. Zou, H. Arakawa, *J. Mater. Res.*, **17**, 1446-1454 (2002).

第 4 章 アンモノサーマル法による $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ の低温合成

4-1 緒言

省エネルギー、長寿命などの特長から白色電球や蛍光灯に代わる照明として白色 LED が注目されている。現在、ほとんどの白色 LED は、 InGaN 青色発光ダイオードと黄色蛍光体を組み合わせることによって白色光を生み出している。現在使用されている YAG:Ce^{3+} 蛍光体は青色励起可能で黄色発光を示すが、高温で発光強度が低下することが問題である¹⁾。そこで、 YAG:Ce^{3+} に代わる蛍光体として $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ 黄色蛍光体が注目されている。 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ は Al-N または Si-N の四面体が三次元の網目構造をとり、強固な結合から優れた耐熱性を持ち、 YAG:Ce^{3+} よりも優れた温度特性を持つことが報告されている²⁾。 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ は固相法により合成されている²⁾。しかし、固相法による $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ の合成は高温条件を必要とし、高温加熱により結晶欠陥が生じやすい。そのため、発光効率の低下を招くと考えられる。したがって、従来法よりも低温で $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ を合成することが求められている。

低温合成に成功している例として、過去に $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ がアンモノサーマル法により従来法よりも 1000 K 低温で合成されている³⁻⁵⁾。また、近年、アンモノサーマル法により $\text{SrAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ の合成が報告されており、従来法よりも 1100 K 低温で合成されている⁶⁻⁷⁾。これらの報告では、生成物に対して反応温度や鉍化剤の影響について研究されている。しかし、アンモノサーマル法による $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ の合成は報告がなく、 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ においてもアンモノサーマル法による低温合成が期待できる。そこで、本章では、アンモノサーマル法により $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ を低温合成し、生成物の物理的特性に対する反応温度と鉍化剤の影響について述べる。

4-2 実験

$\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ の合成に用いた試薬を以下に示す。

- Ca (高純度化学、99%)
- Al (高純度化学、99.99%)
- Si (高純度化学、99.999%)
- Ce (純正化学、99.9%)
- Li (関東化学、99%)
- NaNH_2 (Aldrich, 95%)
- K (高純度化学、99%)
- NH_3 ガス (大陽日酸、99.999%)
- N_2 ガス (大陽日酸、99.999%)

4-2-1 前駆体合金 CaAlSi:Ce, Li の作製

Ar ガスで満たされたグローブボックス (美和製作所、1ADB-3 型) 内で Ca, Ce, Li, 空気中で Al, Si を秤量した。Ca, Ce, Li は表面が酸化されているため、金属バサミを用いて酸化被膜を除去してから秤量した。文献²⁾によれば、 Li^+ が電荷補償として用いられた。 Li^+ は Ca^{2+} と Ce^{3+} の電荷補償として重要な役割を持つ。内圧式真空アーク熔解装置 (日新技研、NEV-ACD03-P3) を用いて、アーク放電によって前駆体合金 $\text{Ca}_{0.968}\text{AlSi:Ce}_{0.016}, \text{Li}_{0.08}$ を作製した。Li は揮発しやすいため、あらかじめ Ce に対してモル比で 5 倍量添加した。作製した前駆体合金を小型粉碎ミル (協立理工、SK-M2 型) で粉碎し、合金粉末を得た。

4-2-2 アンモノサーマル法による前駆体合金 CaAlSi:Ce, Li の窒化

前駆体合金粉碎を、モル比で前駆体合金の 2 倍量の鉍化剤 NaNH_2 (Aldrich, 95%), K (高純度化学、99%), または Ca と混合し、Ni チューブに詰め、マイクロボンベにセットした。次にマイクロボンベを窒化装置にセットし、装置内を窒素置換、真空排気した後、液化した NH_3 で満たした。その後、20 K/min の昇温速度で 573 K–773 K まで昇温して 20 h 保持し、さらに、1 K/min の昇温速度で 1073 K まで昇温して 5 h 保持した。この際、

圧力は 100 MPa となるようにバルブ操作により調整した。反応後、室温まで自然冷却し、試料を取出し、エタノール、0.2 M の希塩酸で洗浄し、353 K で乾燥させた。図 4-1 に実験装置系の模式図を示す。

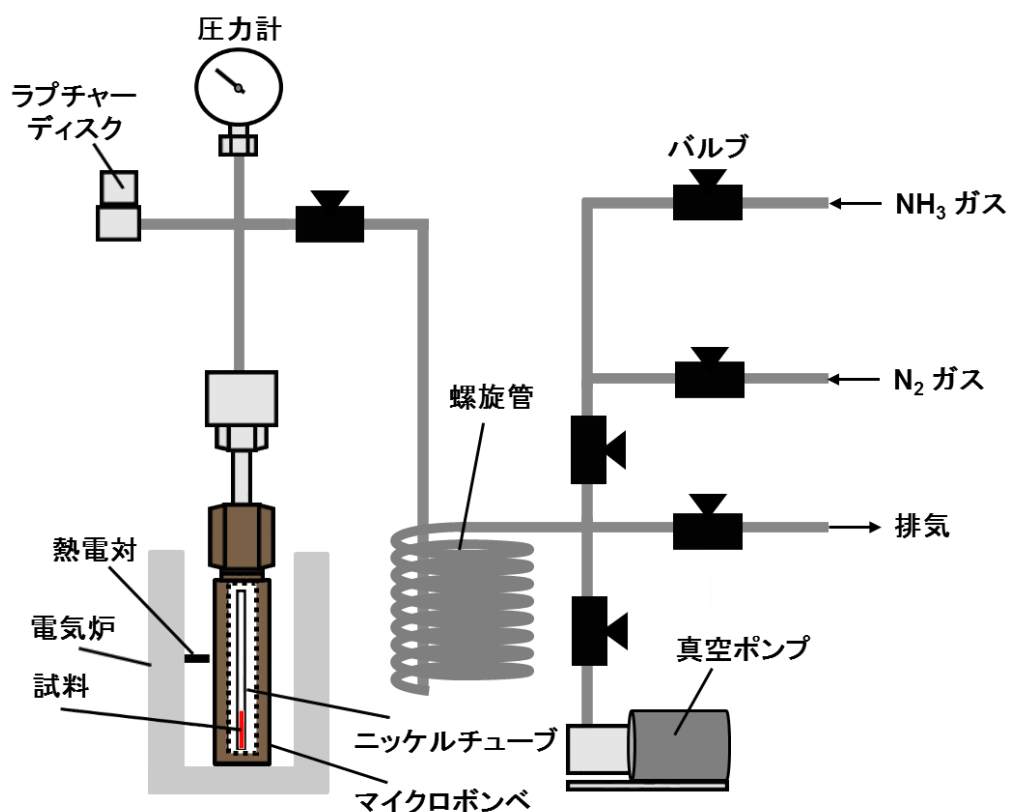


図 4-1 実験装置の模式図.

4-2-3 生成物の分析

得られた生成物のキャラクタリゼーションは、X 線回折装置、走査型電子顕微鏡、蛍光分光光度計を用いて行った。以下に使用した装置および測定条件を示す。

X 線回折分析により生成物の同定を行った。X 線回折装置には Rigaku RINT-2200 を用いた。測定条件を表 4-1 に示す。

表 4-1. X 線回折分析の測定条件

X 線	Cu K α
管電圧	40 kV
管電流	40 mA
測定条件	連続測定
測定角度	15-75°
ステップ幅	0.01°
スキャンス	2.00°min ⁻¹

結晶相の同定には ICDD (International Centre for Diffraction Data) カードを用いて行った。

走査型電子顕微鏡を用いて生成物の形態観察を行った。装置は Hitachi S-5200 を使用した。加速電圧は 5 kV で行った。カーボンペーストを用いて試料台に試料を固定して観察試料とした。

蛍光分光光度計を用いて生成物の励起発光スペクトルを測定した、装置は JASCO FP-6500 を使用した。測定条件を表 4-2 に示す。

表 4-2. 蛍光スペクトルの測定条件

光源	Xe
励起側バンド幅	5 nm
蛍光側バンド幅	5 nm
レスポンス	0.1 sec
感度	high
PMT 電圧	600 V
データ取込間隔	1 nm
走査速度	200 nm/min

4-3 結果と考察

異なる第一段階保持温度により得られた生成物の X 線回折図形を図 4-2 に示す。いずれの保持温度に対しても生成物の回折図形は、報告のある CaAlSiN_3 の回折図形⁸⁾と一致した。保持温度 773 K のとき、最も高い CaAlSiN_3 の回折強度が得られ、半価幅も小さいものが得られた。第一段階保持温度 573 K, 673 K, 773 K で得られた生成物の (002) 面の半値幅は、それぞれ 0.47° , 0.33° , 0.27° であった。

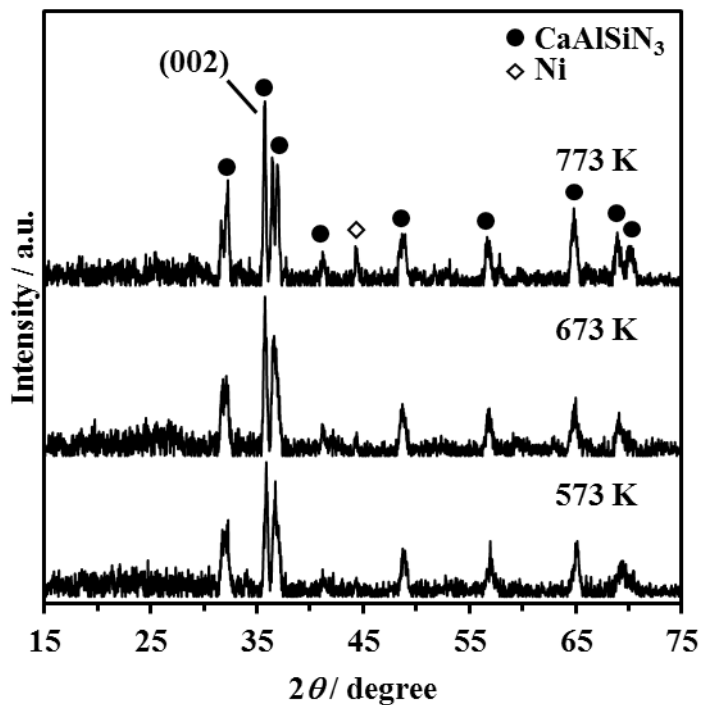


図 4-2 異なる第一段階保持反応温度により得られた生成物の X 線回折図形。

生成物の SEM 画像を図 4-3 に示す。SEM による形態観察から、生成物は 500 nm 程の板状の結晶であることがわかった。生成物は自形を有しており溶解-析出機構により生成していることが示唆された。過去のアンモノサーマル法による $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ の合成では、 CaAlSiN_3 は二段階の反応により生成することが報告されている³⁻⁵⁾。過去の報告によれば、一段階目の反応で中間体 ammonometallates が生成し、二段階目で CaAlSiN_3 が得られる。一段階で反応させた場合でも、 CaAlSiN_3 は、反応温度 773 K 以上で生成する。しかし、生成した CaAlSiN_3 はアンモニア中に溶解せず、 CaAlSiN_3 の溶解-析出機構による結晶成長ができないことが報告されている⁴⁾。 CaAlSiN_3 の結晶成長には、中間体 ammonometallates の生成反応と分解反応の二段階の反応が必要である。一段階目の保持温度の検討は、中間体 ammonometallates の生成と、生成した中間体 ammonometallates の分解により CaAlSiN_3 を結晶成長させるために重要であると考えられる。本研究の $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ の合成においても同様の反応が進行していると考えられる。ここでは、 NaNH_2 を鉍化剤に用いているため、中間体として sodium ammonometallates が生成すると予想される。保持温度 773 K のとき、生成物の結晶化度が最も高くなったことから、中間体 sodium ammonometallates の生成が最も促進し、その結果、中間体 sodium ammonometallates から CaAlSiN_3 への結晶成長が促進したと考えられる。SEM による形態観察から、773 K で得られた生成物は最も大きな板状の結晶であることが観察でき、 CaAlSiN_3 の結晶成長が示唆された。

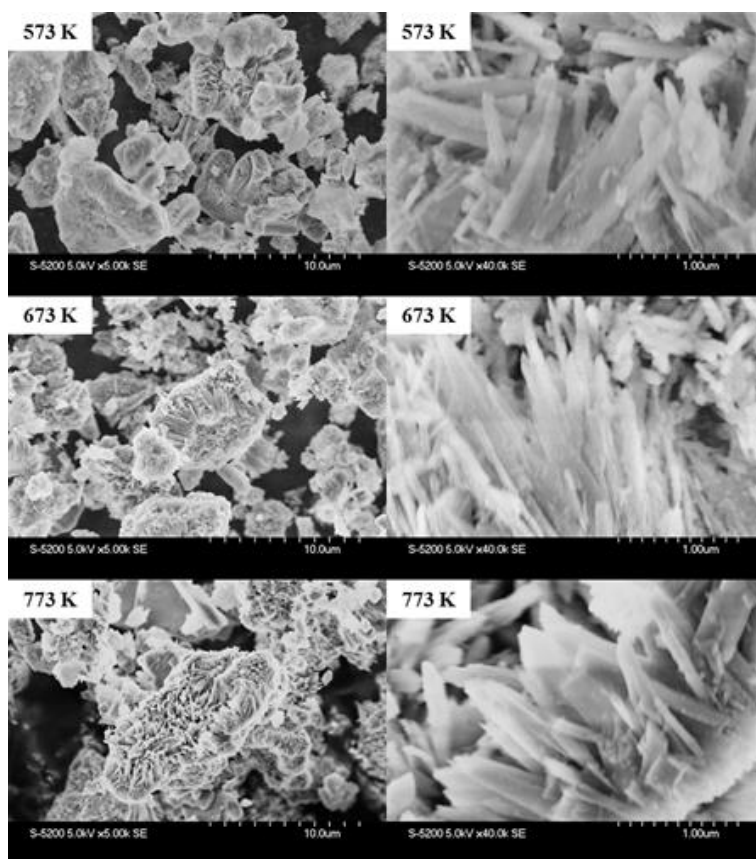


図 4-3 異なる第一段階保持反応温度により得られた生成物の SEM 画像.

異なる第一段階保持温度により得られた生成物の発光スペクトルを図 4-4 に示す。生成物は 440 nm の青色光の励起により、550 nm をピークとする発光を示した。この発光は Ce^{3+} の $5d^1 \rightarrow 4f^0$ 遷移によるものと考えられる。報告のある固相反応法で合成した $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}^{3+}$ の発光ピーク波長の 580 nm²⁾ と比較して、本研究で合成したものの発光波長はブルーシフトしていた。酸素の混入により、 Ce-N 結合よりも共有結合性の低い Ce-O 結合が存在し、 Ce^{3+} の centroid shift が小さくなったため発光波長がブルーシフトしたと考えられる。Dorenbos によれば、共有結合性の高いアニオンを持つ蛍光体ほど centroid shift が大きくなり、発光波長は長波長であることが報告されている⁹⁾。言い換えれば、窒素よりも共有結合性の低い酸素の場合、

発光波長は短波長化すると考えられる。本研究では、 NaNH_2 に吸着していた水分や NH_3 に含まれる水分などにより酸素が混入したと考えられる。

異なる第一段階保持温度で得られた生成物の発光強度を比較すると、第一段階保持温度 773 K で得られた生成物が最も高い発光強度を示した。アンモノサーマル法による $\text{SrAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ の合成において、高い結晶化度を持つ生成物は高い発光強度を示すことが報告されている⁶⁾。本研究でも、573 K, 673 K で合成した生成物の結晶化度および発光強度と比較して、773 K で得られた生成物は高い結晶化度を持ち、高い発光強度が得られ、同様の結果が示唆された。Cellcalc¹⁰⁾ を用いて算出した格子定数を 表 4-3 に示す。第一段階保持温度 573 K, 673 K で合成したものの格子体積は、第一段階保持温度 773 K で合成したものよりも小さく、Ca 欠損による結晶欠陥が存在していると考えられる。

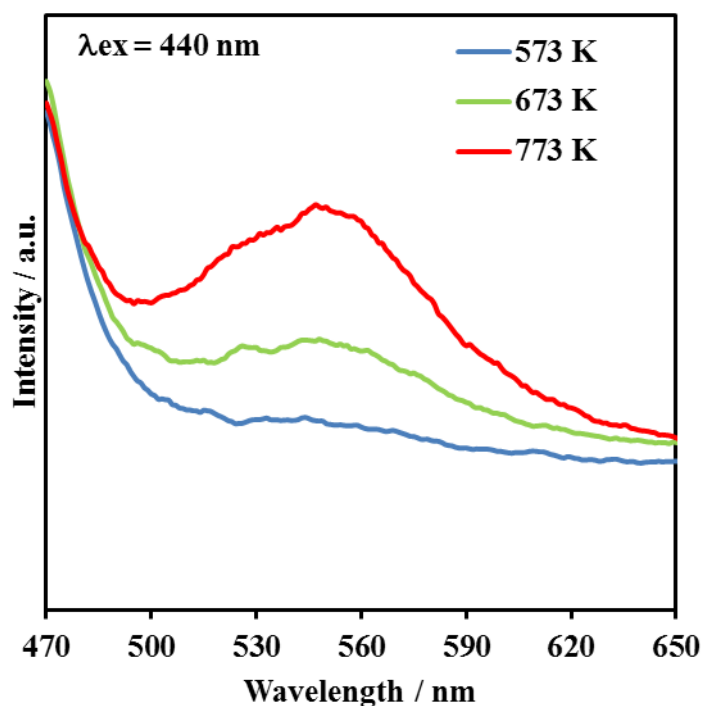


図 4-4 異なる第一段階保持反応温度により得られた生成物の発光スペクトル。

表 4-3. 異なる第一段階保持温度で得られた生成物の格子定数

Sample	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å ³
573 K	9.625	5.608	5.003	270.1
673 K	9.744	5.596	5.014	273.4
773 K	9.880	5.594	4.998	276.2
Reference ²⁾	9.795	5.647	5.059	279.8

第一段階保持温度を 773 K とし、異なる鉍化剤を用いて得られた生成物の X 線回折図形を図 4-5 に示す。いずれの鉍化剤に対しても生成物の回折図形は、報告のある CaAlSiN_3 の回折図形⁸⁾と一致した。鉍化剤に K または Ca を用いた場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の回折線が見られた。 $2\theta = 28.6^\circ, 34.1^\circ, 47.1^\circ$ の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の回折線は、(100) 面、(101) 面、(102) 面にそれぞれ一致した。得られた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は (100) 面、(101) 面、(102) 面にそれぞれ配向している可能性がある。鉍化剤に Ca を用いた場合では、(101) 面、(102) 面よりも多くの Ca 原子が露出している (100) 面が成長しやすいと考えられる。K または Ca を用いた場合、生成物を洗浄する際に、激しく溶解する様子が見られた。このことより、中間体 potassium ammonometallates または calcium ammonometallates が最終生成物中に残留していることが考えられる。この中間体の溶解により水酸化物が生成したと考えられる。一方、 NaNH_2 を用いた場合では、K または Ca を用いた場合に比べ、激しく溶解する様子は見られなかった。 NaNH_2 を用いた場合に生成する中間体 sodium ammonometallates は、potassium ammonometallates または calcium ammonometallates に比べ、中間体から CaAlSiN_3 の生成が進行しやすく、最終生成物中に残留せず、洗浄の際に激しく溶解する様子は見られなかったと考えられる。

K または Ca を用いて得られた生成物の回折強度と比較して、 NaNH_2 を用いて得られた生成物の回折強度は最も高かった。生成物の X 線回折図形に原料の合金の回折線が見られないことから、いずれの鉍化剤を用いても一段階目の反応は進行していると考えられる。K または Ca を用いた場合、中間体 potassium ammonometallates や calcium ammonometallates が最終生

成物中に残留していることから、中間体 potassium ammonometallates または calcium ammonometallates から CaAlSiN_3 の生成が不十分であることが予想される。 NaNH_2 を用いた場合に生成する中間体 sodium ammonometallates に比べ、K または Ca を用いた場合に生成する中間体は比較的安定であると考えられる。 NaNH_2 を用いた場合 CaAlSiN_3 の結晶化度が高くなったのは中間体から CaAlSiN_3 の生成が進行しやすいためであると考えられる。異なる鉍化剤を用いて得られた生成物の SEM 画像を図 4-6 に示す。SEM 画像から、 NaNH_2 を用いて得られた生成物は、K または Ca を用いた場合に比べ、大きな板状の結晶であり、 CaAlSiN_3 の結晶成長が示唆された。

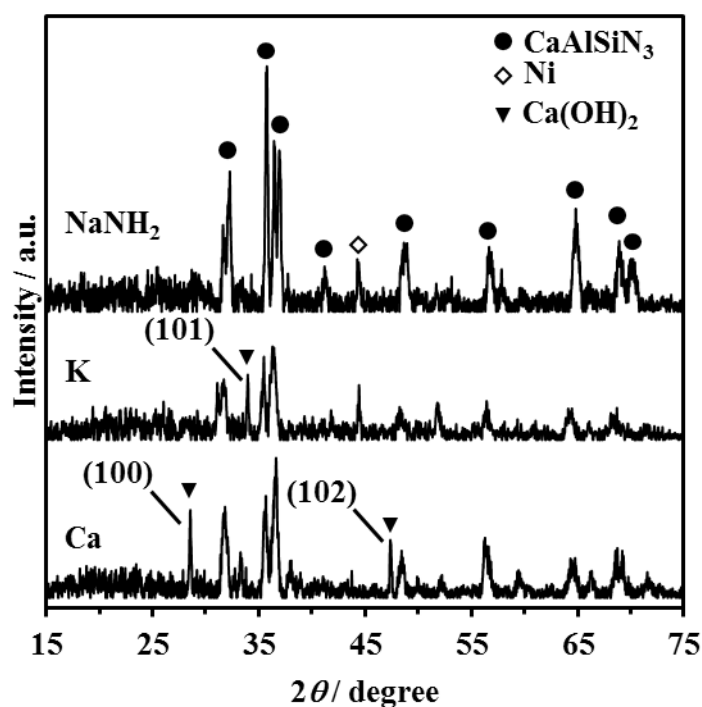


図 4-5 異なる鉍化剤を用いて得られた生成物の X 線回折図形.

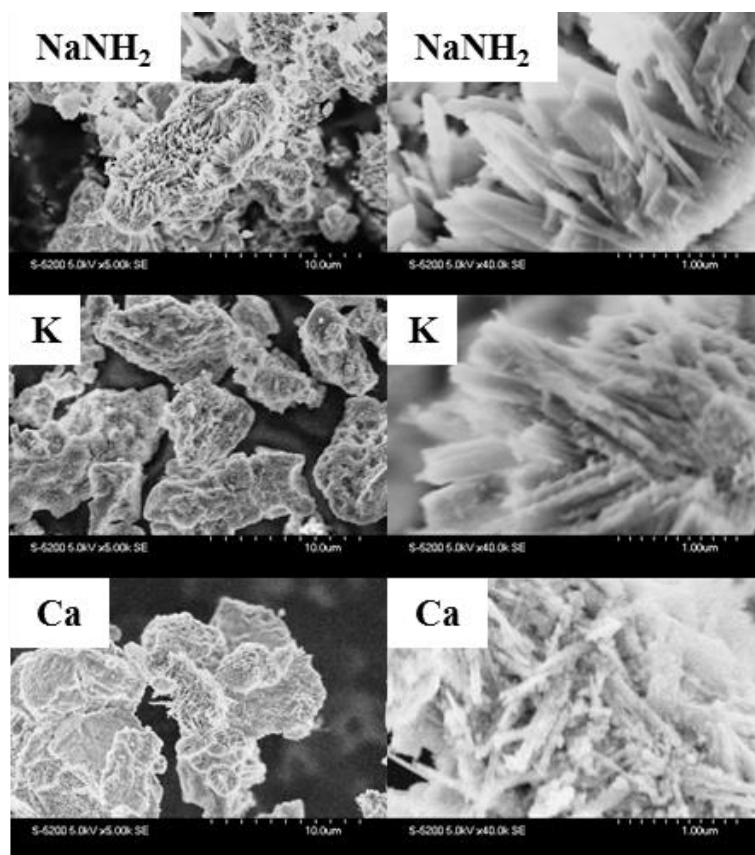


図 4-6 異なる鉍化剤を用いて得られた生成物の SEM 画像.

第一段階保持温度を 773 K とし、異なる鉍化剤を用いて得られた生成物の発光スペクトルを図 4-7 に示す。鉍化剤に K または Ca を用いた場合、生成物から発光は見られなかった。XRD 分析からも、K または Ca を用いた場合、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}^{3+}$ の X 線回折パターンの半価幅は広く、 NaNH_2 を用いた場合に比べ $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}^{3+}$ の結晶性が低いことが示唆された。K または Ca を用いて得られた $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}^{3+}$ には結晶欠陥が存在し発光が見られなかったと考えられる。

第一段階保持温度を 773 K とし、異なる鉍化剤を用いて得られた生成物の励起スペクトルを図 4-8 に示す NaNH_2 を用いて得られた生成物は、InGaN ベースの白色 LED に最適な励起範囲の 440 nm で励起することがわかった。アンモノサーマル法で合成した $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}^{3+}$ は青色励起可能で、550 nm をピークとする発光を示し、発光帯は幅広く白色 LED 用の蛍

光体として期待できる。

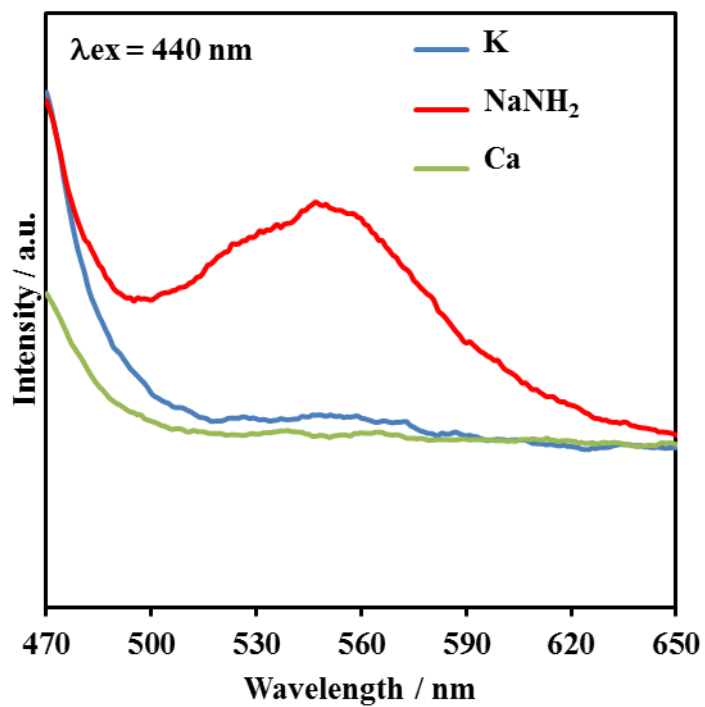


図 4-7 異なる鉍化剤を用いて得られた生成物の発光スペクトル。

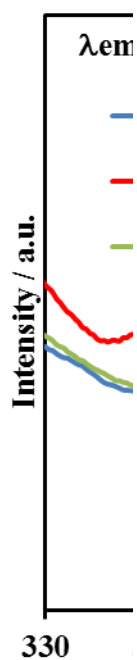


図 4-8 異なる鉍化剤を用いて得られた生成物の励起スペクトル。

4-4 結論

アンモノサーマル法により $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ を従来法の固相反応法よりも 900 K 低温で合成することに成功した。 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ の結晶化度は第一段階保持温度と用いる鉍化剤に影響を受けることがわかった。鉍化剤に NaNH_2 を用い、第一段階保持温度 773 K のとき、最も高い結晶化度をもつ $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ が得られた。合成した $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ は、440 nm の青色光の励起により、約 550 nm をピークとする発光を示した。鉍化剤に NaNH_2 を用い、第一段階保持温度 773 K のとき、最も高い発光強度が得られた。アンモノサーマル法により合成した $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ は青色励起可能でブロードな発光を示すことから、白色 LED 用蛍光体として期待できる。

4-5 参考文献

- 1) V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink, *Chem. Mater.*, **21**, 2077-2084 (2009).
- 2) Y. Q. Li, N. Hirosaki, R. J. Xie, T. Takeda, M. Mitomo, *Chem. Mater.*, **20**, 6704-6714 (2008).
- 3) J. Li, T. Watanabe, H. Wada, T. Setoyama, M. Yoshimura, *Chem. Mater.*, **19**, 3592-3594 (2007).
- 4) J. Li, T. Watanabe, N. Sakamoto, H. Wada, T. Setoyama, M. Yoshimura, *Chem. Mater.*, **20**, 2095-2105 (2008).
- 5) J. Li, T. Watanabe, H. Wada, T. Setoyama, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 344-349 (2009).
- 6) T. Watanabe, K. Nonaka, J. Li, K. Kishida, M. Yoshimura, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **120**, 500-502 (2012).
- 7) K. Nonaka, K. Kishida, C. Izawa, T. Watanabe, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **122**, 17-20 (2014).
- 8) Z. K. Huang, W. Y. Sun, D. S. Yan, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 255-259 (1985).
- 9) P. Dorenbos, *J. Lumin.*, **91**, 155-176 (2000).
- 10) H. Miura, *J. Cryst. Soc. Jpn.*, **45**, 145-147 (2003).

第 5 章 総括

以下に、本論文の総括を示す。

第 1 章 序論

まず、研究背景を述べ、本研究で注目した半導体光触媒および白色 LED 用蛍光体について説明した。次に、光触媒や窒化物蛍光体の合成法に焦点を当て、フラックス法およびアンモノサーマル法について説明した。最後に、本研究の目的および概要について述べた。

第 2 章 フラックス法による BiNbO_4 の合成

水分解光触媒として報告のある BiNbO_4 を $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ フラックスを用いて合成した。 BiNbO_4 は低温相斜方晶系 (α 相) と高温相三斜晶系 (β 相) の二つの結晶構造をもち、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ フラックスを用いて $\alpha\text{-BiNbO}_4$ および $\beta\text{-BiNbO}_4$ を合成することに成功した。 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ の合成では、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ フラックスを用いることで、従来の固相反応法よりも 100 K 低温の 1073 K で合成することが可能となった。また、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ フラックスを用いることで、固相反応法で合成したものよりも、高い結晶化度をもつ $\alpha\text{-BiNbO}_4$ および $\beta\text{-BiNbO}_4$ を合成できることを明らかにした。SEM による形態観察から、フラックス法で合成した $\alpha\text{-BiNbO}_4$ および $\beta\text{-BiNbO}_4$ は自形を有した結晶であることが確認された。さらに、紫外可視拡散反射スペクトル測定の結果、 $\beta\text{-BiNbO}_4$ の吸収端は、 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ の吸収端よりも長波長側であることを示した。

第 3 章 フラックス法により合成したニオブ酸ビスマスの光触媒活性

より結晶化度の高い $\alpha\text{-BiNbO}_4$ を得るために、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ フラックスを用いて、反応温度および Nb/Bi モル比の検討を行った。その結果、反

応温度 1073 K、反応時間 10 h、溶質濃度 $\text{Nb/Bi} = 1$ の条件で合成することで最も結晶化度の高い $\alpha\text{-BiNbO}_4$ が得られた。合成法にフラックス法を用いることにより $\alpha\text{-BiNbO}_4$ の結晶化度が向上し、従来の固相反応法で得られたものよりも高い水素生成活性を示した。また、これまで水素生成能が報告されていない $\beta\text{-BiNbO}_4$ 光触媒について紫外線照射下における水素生成能の有無を調べた。その結果、 $\beta\text{-BiNbO}_4$ は水素生成能を有することが明らかとなった。フラックス法により合成した $\beta\text{-BiNbO}_4$ は固相反応法で得られたものよりも高い水素生成活性を示した。さらに、 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ と比較して $\beta\text{-BiNbO}_4$ は高い水素生成活性を示した。

第 4 章 アンモノサーマル法による $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ の低温合成

白色 LED 用蛍光体として期待されている $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ をアンモノサーマル法により低温合成することを試みた。アンモノサーマル法により $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ を従来法の固相反応法よりも 900 K 低温の 1073 K で合成することに成功した。 CaAlSiN_3 は二段階の反応により生成され、中間体 ammonometallates の生成と、生成した中間体 ammonometallates の分解により CaAlSiN_3 を結晶成長させるために一段階の保持温度の検討は重要である。そのため、第一段階保持温度の検討を行った。その結果、第一段階保持温度 773 K の場合、最も結晶化度の高い $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ を得ることができた。 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ の結晶化度の向上とともに、発光強度が増加することを示した。また、鉍化剤の種類を検討し、 NaNH_2 を用いることで、最も結晶化度および発光強度の高い $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ を合成できた。SEM による形態観察から、合成した $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ は 500 nm 程の板状の結晶であることがわかった。合成した $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ は自形を有しており溶解-析出機構により生成していることが示唆された。合成した $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ は、440 nm の青色光の励起により、約 550 nm をピークとする発光を示した。アンモノサーマル法により合成した $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ は青色励起可能でブロードな発光を示すことから、白色 LED 用蛍光体として期待できる。

第 5 章 総括

本研究により得られた成果について総括した。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ フラックスを用いて BiNbO_4 を合成することにより、高い結晶化度をもつ BiNbO_4 を得ることができた。フラックス法により合成した $\alpha\text{-BiNbO}_4$ は従来の固相反応法で得られたものよりも、紫外線照射によりメタノール犠牲試薬存在下で高い水素生成活性を示した。また、 $\beta\text{-BiNbO}_4$ の水素生成能について調べ、 $\beta\text{-BiNbO}_4$ は水素生成能を有することを初めて明らかにした。フラックス法により合成した $\beta\text{-BiNbO}_4$ は固相反応法で得られたものよりも高い水素生成活性を示した。さらに、 $\beta\text{-BiNbO}_4$ は、 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ よりも高い水素生成活性を示した。

白色 LED 用蛍光体として期待されている $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ の合成では、アンモノサーマル法により $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ を従来法の固相反応法よりも 900 K 低温の 1073 K で合成することに成功した。 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ の結晶化度は第一段階保持温度および用いる鉍化剤に影響を受け、結晶化度の向上とともに、発光強度が増加することがわかった。アンモノサーマル法により合成した $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ は青色励起可能でブロードな発光を示すことから、白色 LED 用蛍光体として有望であると言える。

今後、 BiNbO_4 の合成では、反応時間の変化による粒径の制御、助触媒の担持条件の最適化によってさらなる BiNbO_4 光触媒の高活性化が期待できる。 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ の合成では、鉍化剤の添加量の最適化、昇温速度を変更し結晶成長させることによってさらなる発光強度の向上が見込まれる。アンモノサーマル法による窒化物蛍光体の合成では、 $\text{MgAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ など新規蛍光体の合成が可能であるだろう。

研究業績

学術論文

1. Yuki Maruyama, Chihiro Izawa, Tomoaki Watanabe, “フラックス法により合成したニオブ酸ビスマスの光触媒活性”, *Journal of the Society of Inorganic Materials Japan*, in press.
2. Yuki Maruyama, Tomoaki Watanabe, “Low-Temperature Synthesis of $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ using the ammonothermal method”, *Journal of the Ceramics Society of Japan*, **124**, 66-69 (2016).
3. Masayuki Inomata, Kazuhisa Kishida, Yuki Maruyama, Tomoaki Watanabe, “Synthesis of a new scheelite-type Eu^{3+} -doped $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ red light emitting phosphor by the polymerized complex method”, *Solid State Science*, **48**, 251-255 (2015).
4. Yuki Maruyama, Chihiro Izawa, Tomoaki Watanabe, “Synthesis of BiNbO_4 by the flux method”, *ISRN Materials Science*, 2012, ID170362, 1-5 (2012).

学会発表

国際学会

1. Yuki Maruyama, Tomoaki Watanabe, “Synthesis of Ce^{3+} doped CaAlSiN_3 phosphor by ammonothermal method”, ISPlasma2015/IC-PLANTS2012, Nagoya (Japan), March, 2015.
2. Masayuki Inomata, Kazuhisa Kishida, Yuki Maruyama Tomoaki Watanabe, “Synthesis of a new scheelite-type Eu^{3+} -doped $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ red light emitting phosphor by the polymerized complex method” ISPlasma2015/IC-PLANTS2012, Nagoya (Japan), March, 2015.

3. Yuki Maruyama, Yuki Yanase, Tomoaki Watanabe, “Synthesis of $\text{SrAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ by ammonothermal method”, International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, Bordeaux (France), October, 2014.
4. Yuki Maruyama, Tomoaki Watanabe, “Low Temperature Synthesis of $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ phosphor by ammonothermal method”, IUMRS-ICA 2014, Fukuoka (Japan), August, 2014.
5. Yuki Maruyama, Tomoaki Watanabe, “Synthesis of $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ by ammonothermal method”, IUMRS-ICA 2013, Bangalore (India), December, 2013.
6. Yuki Maruyama, Chihiro Izawa, Tomoaki Watanabe, “Low Temperature Synthesis of $\alpha\text{-BiNbO}_4$ by flux method”, IUMRS-ICEM 2012, Yokohama (Japan), September, 2012.

国内学会

1. 丸山祐樹, 渡邊友亮, “アンモノサーマル法による Ce^{3+} ドープ CaAlSiN_3 蛍光体の低温合成”, 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 富山大学 9 月, 2015.
2. 丸山祐樹, 渡邊友亮, “アンモノサーマル法による $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ 蛍光体の低温合成” 日本セラミックス協会第 4 回関東支部若手研究発表交流会, 東京工業大学, 10 月, 2014.
3. 丸山祐樹, 柳瀬侑起, 渡邊友亮, “アンモノサーマル法による $\text{SrAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ の低温合成”, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 鹿児島大学, 9 月, 2014.
4. 丸山祐樹, 渡邊友亮, “アンモノサーマル法による $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ の合成と蛍光特性”, 日本セラミックス協会 2014 年年会, 慶応義塾大学, 3 月, 2014.
5. 高崎まい, 丸山祐樹, 渡邊友亮, “いくつかの方法で合成された LaTaON_2 の製法と評価”, 第 23 回日本 MRS 年次大会, 横浜市開港記念館, 12 月, 2013.

6. 丸山祐樹, 郷原裕貴, 渡邊友亮, “アンモノサーマル法による $\text{CaAlSiN}_3\text{:Ce}^{3+}$ の低温合成”, 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム, 信州大学, 9 月, 2013.
7. 丸山祐樹, 伊澤千尋, 渡邊友亮, “フラックス法による低温相 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ の合成”, 第 28 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 静岡大学, 8 月, 2012.
8. 丸山祐樹, 伊澤千尋, 渡邊友亮, “フラックス法による $\alpha\text{-BiNbO}_4$ の低温合成”, 第 33 回触媒学会若手回, 浜松, 8 月, 2012.
9. 丸山祐樹, 伊澤千尋, 渡邊友亮, “フラックス法による低温相 BiNbO_4 の合成”, 第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム, 横浜市開港記念館, 12 月, 2011.

謝辞

本研究は、明治大学理工学部応用化学教授 渡邊友亮 博士の終始多大なる御指導と御鞭撻を賜り遂行できたものです。先生に深く感謝し、厚く御礼申し上げます。

本学位請求論文を審査して頂きました明治大学理工学部応用化学学科教授 中村利廣 博士、明治大学理工学部応用化学教授 長尾憲治 博士に深く感謝し、御礼申し上げます。

研究を進めていくにあたり、比表面積測定装置をお貸しくださいました明治大学理工学部応用化学学科教授 相澤守 博士、多くの御助言、御指導を頂きました明治大学理工学部応用化学学科専任講師 小池裕也 博士に心から感謝し、御礼申し上げます。そして、明治大学理工学部応用化学学科の先生方に多大な御指導を頂き深く感謝いたします。

また、貴重な御助言と御指導を頂きました明治大学理工学部物理学科教授 小田島仁司 博士、明治大学理工学部物理学科教授 長島和茂 博士、明治大学理工学部物理学科准教授 安井幸夫 博士、明治大学理工学部物理学科専任講師 鈴木秀彦 博士に深く感謝し、御礼申し上げます。

明治大学理工学部応用化学学科環境分析化学研究室、放射化学研究室的の皆様、そして公私共に支えてくれた無機材料化学研究室的の先輩・同輩・後輩の皆様に深く感謝の意を表します。

最後に、学生生活を温かく見守り、支えて下さった、両親に心から感謝致します。

理工学研究科 応用化学専攻
無機材料化学研究室
丸山 祐樹